



**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITÉ DE MOULOUD MAMMERRI DE TIZI-OUZOU**

**Département de chimie**

**Faculté des sciences**

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie physique

Présenté par

Melle : BOURNANE Nabila

*Intitulé :*

***Elimination de colorant textile (BS) par adsorption en mode batch  
sur les écorces de grenade***

Devant le jury composé de :

Mr SAHMOUNE Amer	Professeur; UMMTO	Président
Mme DERRIDJ Fazia ;	M.C. (A); UMMTO	Examinatrice
Mme DERMECHE Leila;	M.C. (A); UMMTO	Examinatrice
Mme LEMLIKCHI Wahiba ;	M.C. (B) ; UMMTO	promotrice

Soutenu le 20/09/ 2015

## Remerciements

---

*Tous d'abord je remercie mon grand Dieu pour m'avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, sous la direction du Pr M .O.MECHERRI.*

*Je tiens à remercier vivement madame W.LEMLIKCHI, Maître de Conférences à l'Université de TIZI OUZOU, qui a accepté de m'encadrer dans ce projet passionnant et intéressant et à qui J'exprime ma profonde gratitude pour son suivi constant et ses conseils dont elle m'a fait part au cours de ce travail.*

*J'exprime ma profonde gratitude au Directeur du LCAGC Monsieur S.TEZKRATT, Maître de Conférences à l'UMMTO, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.*

*Je remercie sincèrement M, A.SAHMOUNE, professeur à l'Université de TIZI OUZOU, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider ce jury.*

*Je tiens aussi à remercier Mme F.DERRIDJ, ainsi que Madame L.DERMECHE Maîtres de Conférences à la Faculté des Sciences - Université TIZI OUZOU, pour l'intérêt qu'elles ont porté à mon travail et pour avoir accepté de l'examiner.*

*Je voudrais remercier infiniment Melle N.OUBAGHA, doctorante à l'Université de TIZI OUZOU et à qui j'exprime ma profonde gratitude pour son soutien et ses encouragements ainsi que pour les nombreux conseils qu'elle m'a prodigués, ses remarques fructueuses et pour l'ambiance amicale dans le laboratoire.*

*Je voudrais remercier également Mr S. HOCINE, Professeur de la Faculté des Sciences à l'Université de TIZI OUZOU, pour toute l'aide qu'il m'a apportée durant ce projet.*

## Dédicaces

---

*A toute ma famille*

*A ma mère en particulier qui m'a beaucoup encouragée*

*A mon père*

*A mes deux frères (Rachid et Ramy)*

*A tous mes cousins et tous mes amis (es)*

### Résumé

L'objectif de ce travail consiste à traiter des rejets liquides par adsorption qui est un procédé physico-chimique en utilisant un nouvel adsorbant naturel biodégradable à base d'écorce de grenade sur le colorant textile « le Bleu Solophényl (BS) », puis améliorer sa capacité par activation chimique et physique. L'Ecorce de grenade est collectée de la région de Aïn El Hammam située à l'ouest de la wilaya de Tizi Ouzou. Cet adsorbant est considéré comme un matériau efficace et économique pour l'adsorption vis-à-vis du charbon actif commercial. L'influence de différents paramètres expérimentaux ont été étudiés à savoir: la taille des particules, la masse d'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration du colorant et la température. Les résultats ont montrés que l'élimination a été de 84 % pour le brute, 98 % pour le calciné et 96 % pour l'activé chimiquement. L'étude de l'isotherme montre que le model de Langmuir décrit bien le processus de l'adsorption du colorant BS sur la poudre d'écorce de grenade.

**Mots-clés:** Adsorption, Bleu solophényl GL (BS), écorces de grenade, biodégradable, Traitement des eaux

### Abstract

The aim of this work is to treat liquid waste by adsorption process using a new biodegradable natural adsorbent based pomegranate peel on the textile dye "Blue Solophényl (BS) ", and improve its capacity by chemical and physical activation. Pomegranate peel is collected from the Ain El Hammam region which is situated in the west of Tizi Ouzou. This adsorbent is considered an effective and economic for adsorption toward commercial activated carbon. The influence of various experimental parameters was studied, viz. the particle size, the mass of adsorbent, the pH, the contact time, the dye concentration and the temperature. The results show that the removal was 84% for the crude, 98% for the calcined and 96% for the chemically activated. However the Langmuir equation was found to fil the equilibrium data perfectly.

**Keywords:** Adsorption, Blue solophényl GL (BS), pomegranate rind, water treatment

# Sommaire

---

INTRODUCTION GENERALE .....	1
-----------------------------	---

## **PARTIE I : BIBLIOGRAPHIQUES**

### **I - Généralité sur les influents textiles**

I-1-Matières colorantes .....	3
I-2-Définition des colorants.....	3
I-3-Classification des colorants.....	3
I-3-1.Classification technologique .....	3
I-3-2.Classification technique .....	4
I-3-3. Classification selon la constitution chimique.....	4
I-4. Toxicité des colorants .....	4
I-5. Les normes des rejets .....	5

### **II - procédés de traitement des influents textiles par les procédés classiques**

II-1.Méthodes biologiques.....	6
II-1-1. Traitement aérobie .....	6
II-1-2. Traitement anaérobie.....	6
II-2.Méthodes physiques.....	6
II-2-1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux.....	6
II-2-2. Filtration sur membrane.....	7
II-2-3. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation .....	7
II-3.Méthodes chimiques .....	7
II-4.Adsorption.....	8
II-4-1.Définition de l'adsorption .....	8
II-4-2. Cinétique d'adsorption.....	8
II-4-3.Mécanisme d'adsorption.....	9
II-4-4.Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption .....	9
II-4-5.Type d'adsorption.....	10
II-4-5-1.Adsorption Physique .....	10
II-4-5-2.Adsorption Chimique .....	10
II-4-6.Thermodynamique d'adsorption .....	10
II-4-7.Isothermes d'adsorption .....	11

# Sommaire

---

II-4-8. Différents types d'isothermes d'adsorption .....	12
II-4-9. Modélisation de l'équation d'adsorption.....	13
II-4-9-1. Modèle d'adsorption de Langmuir .....	13
II-4-9-2. Modèle d'adsorption de Freundlich .....	14

## **III - l'adsorption sur les biosorbants**

III-1. Définition de la biosorption.....	15
III-2. Définition et origines des biosorbants.....	15
III-3. Propriétés des biosorbants .....	15
III-3-1. Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique.....	15
III-4. Modification des biosorbants .....	15
III-5. Modification par de traitements chimiques.....	16
III-6. Biosorbants d'origine agro-alimentaire .....	16
III-6-1. Généralité sur le grenadier .....	17
III-6-2. Structure morphologique de grenade .....	17
III-6-3. Ecorces de grenade .....	18

## **PARTIE II : EXPERIMENTALES**

### **IV - Matériels et Méthodes**

IV-1. Adsorbats.....	19
IV-1-1. Préparation de la solution du colorant.....	21
IV-1-2. Détermination de $\lambda_{max}$ .....	21
IV-1-3. Courbe d'étalonnage.....	22
IV-2. Adsorbants.....	23
IV-2-1. Présentation de matériaux adsorbants utilisés.....	23
IV-2-1-1. Matériaux brute .....	23
IV-2-1-2. Matériaux calcinés .....	24
IV-2-1-3. Matériaux activés .....	24
IV-2-2. Caractérisation des matériaux sorbants.....	25
IV-2-2-1. Détermination du point de charge nulle des sorbants .....	25
IV-2-2-2. Variation de pH d'eau distillée en contact avec les matériaux sorbants.....	27
IV-2-2-3. Analyse Infrarouge .....	27
IV-2-2-4. Analyse au Microscope Electronique à Balayage(MEB) .....	30
IV-3. Adsorption du colorant BS sur la grenade sauvage brute .....	31

# Sommaire

---

## **V- Résultats et discussion**

V -1.Variation de quelque paramètre physico-chimie .....	32
V-1-1.Effet de la granulométrie.....	32
V-1-2.Effet de la force ionique .....	32
V-1-3. Effet de la quantité d'adsorbant.....	33
V-1-4.Effet de pH de la solution.....	34
V-1-5.Effet de temps de contact .....	35
➤ Modèles cinétiques .....	36
V-1-6.Isotherme d'adsorption.....	37
V-1 -7.Influence de la concentration initiale de colorant.....	41
V-1 -8.Effet de la température .....	42
V-1-9.Capacité d'adsorption .....	42
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>45</b>
<b>Référence bibliographiques.....</b>	<b>47</b>

## Listes des figures

---

<b>Figure II.1</b> : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.....	9
<b>Figure II.2</b> : Classes des isothermes .....	12
<b>Figure III.3</b> : Fleurs et fruits du Grenadier.....	18
<b>Figure III.4</b> : Ester ellagitanin .....	18
<b>Figure IV.1</b> : Structure de colorant : Bleu Solophényle GL (BS) .....	19
<b>Figure IV.2</b> : Colorant BS à pH neutre acide ou basique.....	20
<b>Figure IV.3</b> : Structure de Bleu Solophényle GL au milieu neutre ( $\text{HBS}^4$ ), acide ( $\text{H}_3\text{BS}^2$ ), et basique ( $\text{BS}^5$ ).....	20
<b>Figure IV.4</b> : Courbe d'étalonnage du colorant BS .....	21
<b>Figure IV.5</b> : Spectre visible du colorant BS a 25mg /l.....	22
<b>Figure IV.6</b> : Structure de colorant : Bleu de Méthylène(BM) .....	22
<b>Figure IV.7</b> : Spectre visible du colorant bleu de méthylène à 25 mg/L .....	23
<b>Figure IV.8</b> : Ecorces et poudre de grenade.....	24
<b>Figure IV.9</b> : Courbes pH final=f (pH initial) pour la détermination du point de charge nulle .....	26
<b>Figure IV.10</b> : Evolution du pH d'une eau distillée en présence de la poudre de grenade (GB) .....	27
<b>Figure IV.11</b> : Spectre infrarouge des sorbants GSB.....	28
<b>Figure IV.12</b> : Spectre infrarouge des sorbants GSB et GSA.....	29
<b>Figure IV.13</b> : Spectre infrarouge des sorbants GSB et GSC.....	30
<b>Figure IV.14</b> : Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) de GSB, GSA et GSC (a, b et c correspondent respectivement à GSB, GSC et GSA sans colorant ; a', b' et c' correspondent respectivement à GSB, GSC et GSA avec colorant à 25 mg/l pour GSC et GSA et à 150 mg/l pour GSB) .....	31
<b>Figure V.1</b> : Influence de la granulométrie sur l'adsorption de colorant BS sur les écorcés de GSB .....	32
<b>Figure V.2</b> : Influence de la concentration initiale en sel sur l'adsorption du colorant BS .....	33
<b>Figure V.3</b> : Influence de la masse d'adsorbant brute sur la concentration résiduelle du colorant (t = 2h, T = 25 °C, C <sub>0</sub> = 25 mg/L NaCl = 0,005 N, pH <sub>i</sub> de la solution) .....	34

---

<b>Figure V.4 :</b> Variation de pH initial de la solution de BS-matériau brute (l'écorces de grenade sauvage brute (GSB), concentration initiale 25 mg/l, $pH_0 = 6,86$ ) .....	35
<b>Figure V.5 :</b> Cinétique de sorption du colorant BS par le matériau brute (( $T = 25\text{ °C}$ , $C_0 = 25\text{ mg/L}$ , $m = 2\text{g} / 100\text{ ml}$ ; $NaCl = 0,005\text{M}$ ; $pH = 6,8$ ) .....	36
<b>Figure V.6 :</b> Représentation du modèle cinétique pseudo-premier-ordre pour l'adsorption d'une solution du colorant BS.....	38
<b>Figure V.7 :</b> Représentation du modèle cinétique pseudo-second-ordre pour l'adsorption d'une solution du colorant BS.....	38
<b>Figure V.8 :</b> Isotherme d'adsorption du colorant BS sur GSB.....	39
<b>Figure V.9 :</b> Modèle linéaire de Langmuir de l'adsorption du colorant BS sur la grenade brute .....	40
<b>Figure V.10 :</b> Modèle linéaire de Frenlich de l'adsorption du colorant BS sur le matériau brute .....	40
<b>Figure V.11 :</b> Influence de la concentration initiale de colorant BS sur GSB.....	41
<b>Figure V.12 :</b> Influence de la température sur l'adsorption de colorant BS sur GSB .....	42
<b>Figure V.13 :</b> Spectre UV-visible des trois matériaux.....	43
<b>Figure V.14 :</b> Spectre UV-visible du colorant bleu de méthylène par les matériaux GSB et GSA .....	44

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau I-1</b> : Norme des rejets textiles en Algérie .....	5
<b>Tableau IV-1</b> : Principales caractéristique physico-chimique du BM.....	23
<b>Tableau IV -2</b> : Valeurs de $pH_{zpc}$ des différents matériaux .....	26
<b>Tableau V-1</b> : Paramètre cinétiques d'adsorption du colorant BS à une concentration de 25 mg/L pour GSB (2g/100 ml) ; $T^{\circ} = 25^{\circ}C$ ; $pH_i$ de la solution) .....	38
<b>Tableau V-2</b> : Paramètres caractéristiques de Langmuir et Freundlich .....	41
<b>Tableau V-3</b> : Capacité d'adsorption entre les matériaux brut, calciné et activé .....	43

## Liste des abreviations

---

**BS** : Bleu Solophényle **GLBM** : Bleu de méthylène

**C0** : Concentration massique de soluté (mg/l)

**Ce** : Concentration massique de soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/l)

**C<sub>t</sub>** (mg/L) : Concentration en colorant à l'instant t dans la solution

**DBO5** : Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours, représente la quantité d'oxygène nécessaire aux micro-organismes pour oxyder (dégrader) l'ensemble de la matière organique d'un échantillon d'eau maintenu à 20°C, à l'obscurité, pendant 5 jours.

**DCO** : Demande chimique en oxygène est la consommation en dioxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau.

**GSB** : Grenade sauvage brute

**GSC** : Grenade sauvage calciné

**GSA** : Grenade sauvage activé

**ΔH** : Variation de l'Enthalpie (cal/mole)

**IR** : Infrarouge

**Kc** : Constante d'équilibre

**K<sub>L</sub>** : Coefficient d'adsorption

**K<sub>F</sub>** : Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption

**m** : Masse d'adsorbant utilisé (g)

**MEB** : Microscopie électronique a balayage

**n** : Paramètre énergétique de Freundlich, c'est-à-dire l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant

**pH<sub>i</sub>** : pH initiale

**pH<sub>pzc</sub>** : Point de charge nulle

**q<sub>t</sub>** : Quantité adsorbée à l'instant t (min)

**q<sub>max</sub>** (mg/g) : Constante de Langmuir

**q<sub>e</sub>** : Quantité de soluté adsorbée (mg/g)

**ΔS** : Variation de l'Entropie (cal/mole K<sup>-1</sup>)

**T** : Température absolue (K)

**V** : Volume de solution (l)

**θ** : Représente le taux de recouvrement

## Introduction générale

---

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau. [1].

Différentes techniques de décontamination des eaux polluées ont été développées telles que l'échange ionique, l'extraction par solvant, l'osmose inverse, la précipitation et la co-précipitation, les procédés membranaires, etc. Néanmoins, la plupart de ces techniques présentent un coût d'exploitation élevé et, dans certains cas, sont limitées en termes de rendement d'élimination des métaux. L'adsorption par les charbons actifs commerciaux est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux polluées par les colorants textiles. Cependant, ces adsorbants sont relativement coûteux, par conséquent, peu accessibles à grande échelle. Une nouvelle méthode qui est le procédé par co-précipitation est une nouvelle méthode d'élimination des colorants textiles en solution de manière efficace et économique est basée sur l'utilisation de matériaux d'origines naturelles. Leur utilisation vise à les proposer en tant qu'alternative en complément aux méthodes conventionnelles. Ces matériaux sont caractérisés par leur capacité d'adsorption, une importante surface spécifique et leur abondance dans la nature [2].

Les propriétés adsorbantes d'un solide microporeux sont créées par la résultante des forces existantes entre deux molécules comme les forces de Van der Waals. L'origine de ces forces attractives est l'interaction électrostatique entre atomes ou les interactions dipolaires. Si l'on considère maintenant une molécule d'un fluide et un ensemble de molécules ou d'atomes à la surface d'un solide, la résultante des interactions conduit à la fixation de la molécule du fluide à la surface du solide. Ce phénomène est l'adsorption [1,2]. On distingue deux types de phénomènes, selon la nature de la fixation. Si l'adsorption conduit à la création d'une véritable liaison chimique entre le fluide et le solide, on parlera de chimisorption [3]. Si la fixation est purement la résultante de forces d'interaction physiques, on emploiera le terme de

## Introduction générale

---

physisorption, les énergies mises en jeu lors de cette dernière étant généralement beaucoup plus faibles que dans le cas de la chimisorption et plus facilement réversibles [4,3].

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination de colorant textile bleu solophényl GL (BS), colorant direct, sa dénomination selon le Color Index (CI) est Direct blue 71, à partir des solutions aqueuses synthétiques à l'aide de déchet d'origine agricole : les écorces de grenade (variété sauvage de la région de AIN EL HAMMAM). Ce colorant direct est utilisé dans l'entreprise des textiles COTITEX de Draa Ben Khedda Tizi-Ouzou et pose des problèmes quant à son élimination. Concernant le matériau déchet, il existe localement en quantité importantes souvent non valorisé. L'approche utilisée est l'étude cinétique et d'équilibre de sorption de colorant testé par matériau déchet, en mode batch. L'influence du temps de contact et de la concentration initiale en colorant sur la cinétique de sorption a été étudiée. Deux modèles simples et disponibles dans la littérature : modèles de Langmuir et de Freundlich, ont été utilisés pour analyser les données expérimentales d'équilibre de sorption ainsi obtenues.

Le travail présenté dans ce mémoire comporte deux parties :

- La première partie sera consacrée à une étude bibliographique sur les phénomènes d'adsorption et sur les adsorbants.
- Dans la deuxième partie nous exposons la procédure expérimentale qui consiste à la préparation et à la caractérisation du matériau, ainsi qu'une étude complémentaire sur la cinétique d'adsorption et l'effet de pH sur la capacité d'adsorption.
- On terminera par une conclusion générale.

### **I-Généralité sur les effluents textiles**

Les eaux résiduaires de l'industrie de textile sont chargées en différentes sortes de polluants où elle présentent généralement des problèmes de couleur, de température relativement élevée et de concentrations élevées en DBO5, DCO, et en solides en suspension, avec une toxicité et une conductivité élevées. Leurs caractéristiques peuvent être extrêmement variables en raison du large spectre de colorants, de pigments, des produits auxiliaires et de procédés utilisés [4].

#### **I-1. Matières colorantes**

Les effluents de la teinture textile sont généralement très colorés, et très chargés en grandes quantités de matières organiques en suspensions. Les traitements biologiques se sont révélés inefficaces pour l'élimination des colorants synthétiques qui sont non biodégradables. On doit donc rechercher d'autres procédés de décoloration efficaces, économiques et simples [4].

#### **I-2. Définition des colorants**

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et la capacité d'être fixée sur un support. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses [4].

#### **I-3. Classification des colorants**

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) [6].

##### **I-3-1. Classification technologique ou (appellation usuelle)**

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Cette classification comprennent trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ; la couleur ; le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "color index " [6].

### **I-3-2. Classification technique**

On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse [6]:

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques.

### **I-3-3. Classification selon la constitution chimique**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. [7]

- Colorants azoïques
- Colorants anthraquinoniques
- Classification tinctoriale
- Colorants directs
- Colorants acides ou anioniques
- Colorants basiques ou cationiques

### **I-4. Toxicité des colorants**

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagène et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques, ainsi que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, à l'exception de ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont mutagènes et cancérigènes [4].

## Etude bibliographique

### I-5. Les normes des rejets

Les normes de rejets prévoient des seuils stricts à ne pas dépasser pour chaque polluant, ainsi qu'une valeur maximale cumulant l'ensemble des concentrations des polluants présents. Ces valeurs sont établies dans le but de protéger les milieux contre les rejets chargés en différents types de polluants avec des concentrations très élevées qui peuvent avoir des effets très néfastes sur l'équilibre des milieux récepteur. [4]

**Tableau I-1** : Norme des rejets textiles en Algérie. [4]

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Valeurs limites anciennes installations
Température	°C	30	30
PH	-	6,5-8,5	6,5-8,5
DBO5	mg/L	35	40
DCO		120	130
Matière décantable		0,4	0,5
Matière non dissoute		35	40
Substances toxique bioaccumulables		0,005	0,01
Manganèse		1	1,5
Couleur	mg/L	25	

### **II-Procédés de traitement des effluents textiles par tes procédés classique**

#### **II-1. Méthodes biologiques**

La présence des polluants organiques dans les eaux ou dans le sol a toujours existé. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie (ils sont effectués en présence de l'oxygène) et traitement anaérobie (dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène) [7].

##### **II-1-1. Traitement aérobie**

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants et résistent à ce mode de traitement. La décoloration observée dans ces cas n'est attribuée qu'à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation [7].

##### **II-1-2. Traitement anaérobie**

Ce procédé utilisé sur les boues résiduelles des stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montrés que la réduction, voir la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [4,5].

#### **II-2. Méthodes physiques**

##### **II-2-1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux**

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons dans la suite de cette étude. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du

solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'un des adsorbants les plus efficaces, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants du fait de la cherté du charbon actif. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [7].

### **II-2-2. Filtration sur membrane**

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse [7].

### **II-2-3. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation**

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par les quels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun (sulfate d'Aluminium) donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [11]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau [7].

### **II-3. Méthodes chimiques**

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante, pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation, en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique. Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont l'eau oxygénée  $H_2O_2$  et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seule par  $H_2O_2$  n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. On propose de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorure de

sodium .Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme [7].

### **II-4 l'adsorption**

#### **II-4-1.Définition de l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène interfacial où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant, donc c'est un passage d'une espèce chimique d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions. L'équilibre d'adsorption, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après : surface spécifique; porosité; nature de l'adsorbat; polarité; pH; température [8].

#### **II-4-2.Cinétique d'adsorption**

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle. En effet, il est admis que l'adsorption d'un composé sur un solide poreux a lieu selon un processus comportant 03 étapes:

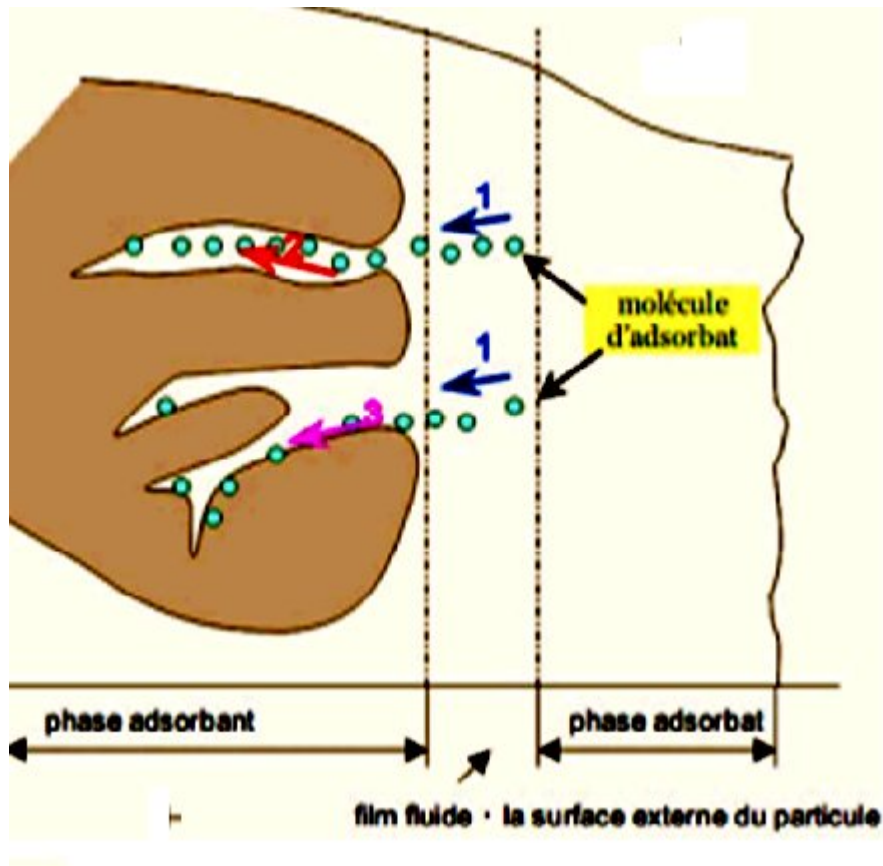
- 1- Le transfert de masse externe, impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbât à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant.
- 2- Le transfert de masse interne, impliquant la diffusion de l'adsorbât dans les pores de l'adsorbant vers les sites actifs.
- 3- L'adsorption proprement dite.

Généralement, c'est l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption dans le cas d'un solide poreux. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption [9].

#### **II-4-3.Mécanisme d'adsorption**

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (**Figure II-1**).

1. Diffusion externe ;
2. Diffusion interne dans la structure poreuse du solide (diffusion interne);
3. Diffusion de surface [8].



*Figure II.1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [8]*

### II-4-4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles.... ;
- les caractéristiques de l'absorbat : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire... ;

## Etude bibliographique

---

- les paramètres physiques : température, pH [3].

### II-4-5. Types d'adsorption

On distingue deux types différents d'adsorption : adsorption physique (physisorption) et adsorption chimique (chimisorption) [8].

#### II-4-5-1. Adsorption Physique

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène physique met en jeu de faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Ces forces attractives sont de nature physique. Ce phénomène est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions entre 5 et 40 kJ.mol<sup>-1</sup> est considérée comme faible. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température et peut se faire en monocouche ou multicouches [8].

#### II-4-5-2. Adsorption Chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est l'adsorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes. L'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. L'énergie d'adsorption chimique est supérieure à 80 kJ.mol<sup>-1</sup> [10].

### II-4-6. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur l'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ( $\Delta H$ ) est donnée par la relation de Van Thoff. [12]:

$$\text{Log } K_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

(1)

Avec :

$$K_e = C_e / (C_0 - C_e)$$

$K_c$  : constante d'équilibre,

$\Delta H$  : variation de l'Enthalpie (cal/mole),

$\Delta S$  : variation de l'Entropie (cal/mole  $K^{-1}$ )

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbât,

$C_e$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbât

$T$  : température absolue (K) [11].

### II-4-7. Isothermes d'adsorption

On appelle isotherme d'adsorption la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante. On mesure la concentration résiduelle d'impuretés adsorbées à l'aide de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (2)$$

$q_e$  : La quantité de soluté adsorbée (mg/g) ;

$V$  : Volume de solution (l);

$C_0$  : Concentration massique de soluté (mg/l) ;

$C_e$  : Concentration massique de soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/l) ;

$m$  : masse d'adsorbant utilisé (g).

### II-4-8. Différents types d'isothermes d'adsorption

Gilles et Coll ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types articuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées (**Figure II-2**).

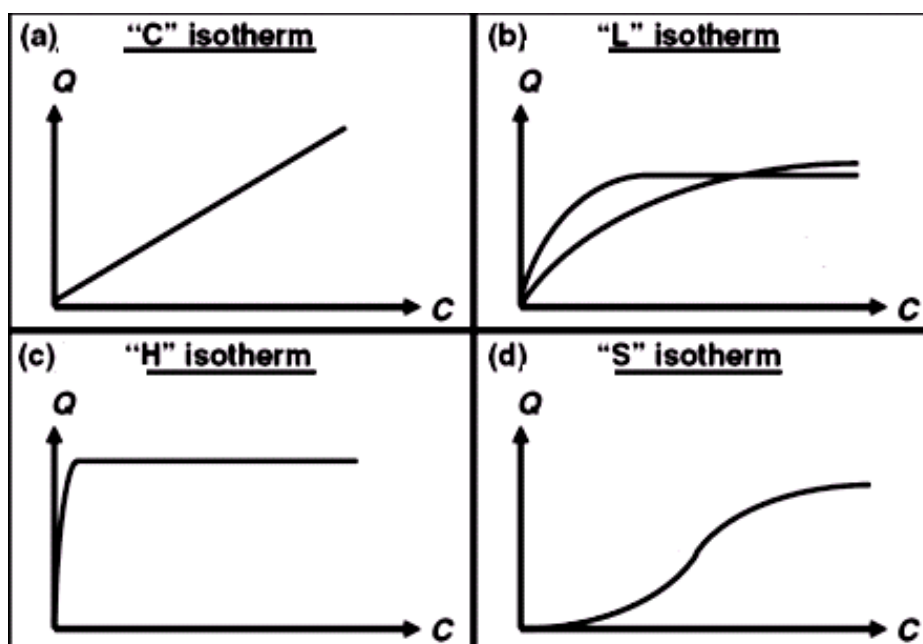


Figure II.2 : Classes des isothermes [8]

- **les isothermes de type C** : Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine.
- **les isothermes de type L** : Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles.
- **les isothermes de type H** : C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.
- **les isothermes de type S** : La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés [8].

### II-4-9. Modélisation de l'équation d'adsorption

#### II-4-9-1. Modèle d'adsorption de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. S'il fut tout d'abord mis en place sur la base de considérations cinétiques (égalité des vitesses d'adsorption et de désorption) [10].

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

## Etude bibliographique

---

Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » ; Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et l'adsorption est monocouche ; Chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution; il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [8]. L'isotherme de Langmuir peut être déduite selon plusieurs approches différentes. L'isotherme est donnée par :

$$\theta = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Avec :

$\theta$  : Représente le taux de recouvrement ;

$K_L$  : Le coefficient d'adsorption ;

$C_e$  : La concentration à l'équilibre [8].

❖ *L'isotherme de Langmuir :*

Ce modèle est donc, basé sur des principes fondamentales, où :

- la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée) ;
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule ;
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules adsorbées).

- L'équation modélisant l'adsorption est la suivante :

$$q_e = q_m = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$q_m$  : représente la capacité maximale d'adsorption.

$K_L$  : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

## Etude bibliographique

La forme linéaire de l'isotherme d'adsorption de Langmuir est donnée par l'équation suivante :

$$C_e/q_e = 1/(q_{\max} * K_L) + C_e/q_{\max} \quad (5)$$

$C_e$  (mg/l) : est la concentration à l'équilibre,

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

$q_{\max}$  (mg/g) : est la constante de Langmuir

### II-4-9-2. Modèle d'adsorption de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur l'adsorbant. Généralement l'isotherme de Freundlich qui est donnée par les équations suivantes (6) :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (6)$$

$q_e$  : la quantité adsorbée ;

$C_e$  : la concentration à l'équilibre;

$K_F$  et  $n$  : sont deux coefficients expérimentaux ;

#### ❖ L'isotherme de Freundlich :

Ce modèle postule que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie reste constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle, en fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie également exponentiellement. Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique. Ce modèle est décrit par la formule empirique suivante :

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$\ln(q_e) = (1/n) * \ln(C_e) + \ln(K_f) \quad (7)$$

$1/n$  est l'intensité d'adsorption et  $K_f$  représente la capacité d'adsorption.

### III-Adsorption sur les biosorbants

#### III-1. Définition de la biosorption

Le terme général « Biosorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à adsorber des ions métalliques, colorants ainsi que des éléments radioactifs. La biosorption fait partie des procédés biologiques qui mettent en jeu, l'affinité des micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures) appelés aussi biomasses, et la capacité de fixation par certains matériaux déchets d'origine agro-alimentaire. Ces biosorbants sont efficaces pour le traitement des effluents industriels, à un coût économiquement acceptable [4].

#### III-2. Définition et origines des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale  $C_x(H_2O)_y$ . Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche [4].

#### III-3. Propriétés des biosorbants

##### III-3-1. Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) et  $cm^3/g$ , respectivement. Le faible développement de la surface spécifique des biosorbants permet de supposer que les propriétés d'adsorption de ces matériaux sont peu influencées par leur structure poreuse [12].

#### III-4. Modification des biosorbants

En raison de la libération de substances et en vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports biologiques, plusieurs travaux ont examinés les possibilités de modification de leurs propriétés. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent

entraîné une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble. Dans certains cas, la stabilisation des supports biologiques passe par une modification substantielle de leurs propriétés physico-chimiques. Les méthodes de modification les plus utilisées étant la pyrolyse et les traitements chimiques [12].

### **III-5. Modification par traitements chimiques**

Les principaux traitements chimiques permettent de stabiliser les biosorbants, tout en améliorant leur capacité d'adsorption. Parmi ces traitements, la réticulation et la protonation sont souvent mentionnées dans la littérature [12]. La réticulation d'un biosorbant consiste en une transformation de ses chaînes de biopolymère en polymère tridimensionnel par la création de liaisons transversales intermoléculaires. Beaucoup de travaux assez récents relatifs à la modification des biosorbants ont recouru à la réticulation en milieu acide, comme ceux qui ont respectivement procédé à la réticulation des écorces de pin *Pinus pinaster* et *Pinus sylvestris* par contact avec le formaldéhyde combiné à l'acide sulfurique. Par ailleurs, d'autres traitements chimiques consistent à mettre les biosorbants en contact avec des solutions acides et/ou basiques. Selon le matériau, ces traitements peuvent soit libérer certains sites d'adsorption, préalablement obstrués par des cations échangeables se trouvant au niveau de la surface utile soit favoriser l'élimination, la création ou le renforcement de certaines fonctions de surface [12].

Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été expérimentés avec succès, en ce sens que leurs capacités et vitesses d'adsorption sont parfois très proches de celles des charbons actifs commerciaux, dont le coût est prohibitif [12].

### **III-6. Biosorbants d'origine agro-alimentaire**

Les déchets résultants de la transformation des matières premières ont en général peu ou pas de valeur marchande. Les déchets forestiers et agricoles constituent donc un gisement de biomasse renouvelable très important dont la valorisation a fait l'objet d'attention ces dernières années. Plusieurs auteurs ont indiqué l'importance économique de leur exploitation potentielle. L'une des caractéristiques de ces déchets est leur richesse en composés organiques biodégradables, permettant leur valorisation éventuelle. Ainsi l'utilisation de ces sous-

produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir des conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. On pratique alors à la valorisation de déchets que l'on utilise pour traiter d'autres déchets. En ce qui a trait à la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanins et en lignine, tels que l'écorce et la sciure de bois. Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que l'écorce de pin pour le traitement d'effluents contenant des métaux lourds [4].

### **III-6-1. Généralité sur le grenadier**

Depuis ces dernières années, une grande attention est accordée au bien fait de la consommation régulière des fruits et légumes sur la santé humaine. Cette valeur nutritive réside dans la grande variété de molécules biologiquement actives (fibres, caroténoïdes, composés phénolique, vitamines...). La grenade est l'un des produits les plus riches en antioxydants notamment les polyphénols solubles, les tanins et les anthocyanes. Ces constituants présentent diverses activités biologiques telles que l'élimination des radicaux libres, l'inhibition de la croissance microbienne et la diminution des risques des maladies cardiovasculaires, cérébro-vasculaire et certains cancers. Les extraits du grenadier peuvent être utilisés aussi pour la prévention ou la guérison de l'athérosclérose, des diarrhées, et la maladie de paget du mamelon. [13].

### **III-6-2. Structure morphologique de la grenade**

La grenade, est une baie ronde, cortiquée, c'est-à-dire à épicarpe cutinisé et dur, de la taille d'une pomme ou d'une orange, de 5 à 12 cm de diamètre. L'écorce du fruit du grenadier possède deux variétés : variété sauvage et variété cultivé. L'écorce du fruit est également appelée malicorium ; Il s'agit de la partie dure du fruit, son péricarpe, coriace et épais, est non comestible. Il forme une écorce dure, d'un beau jaune à l'intérieur du fruit. Cette baie renferme de nombreuses graines contenues dans des loges, séparées par des cloisons ténues et membraneuses. Toutes ces graines possèdent un mésocarpe charnu et gélatineux, acidulé et sucré, représentant la partie comestible du fruit [4].



Figure III.3: Fleurs et fruits du Grenadier [13]

### III-6-3. Ecorce de la grenade

L'écorce de grenade est riche en ester ellagitanins hydrolysables, principalement punicalagine. Les ellagitanins sont des polyphénols à poids moléculaire élevé, très soluble dans l'eau, comportant plusieurs liaisons esters d'acide hexahydroxydiphénique ou ses dérivés. Après hydrolyse des liaisons ester, les acides diphenolique libérés se réarrangent en acide ellagique stable selon la réaction suivante :

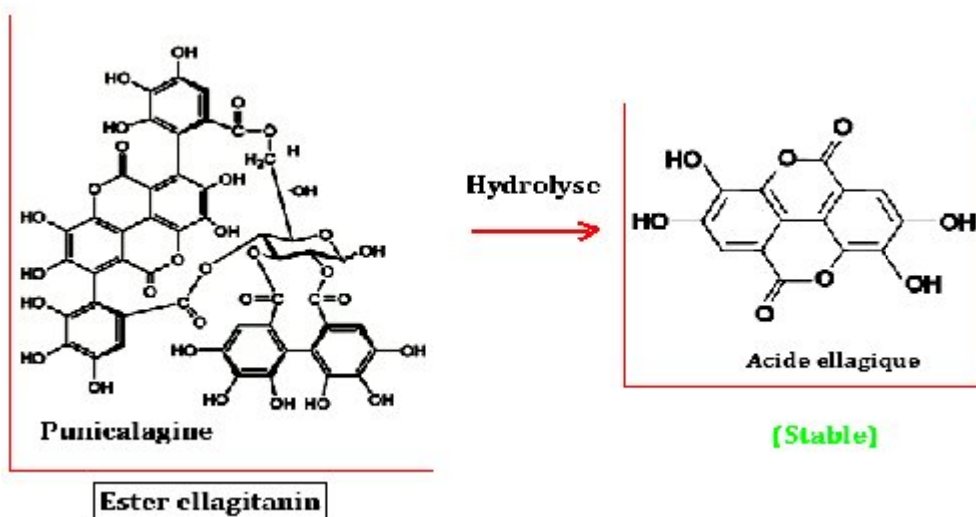


Figure III.4: Ester ellagitanin

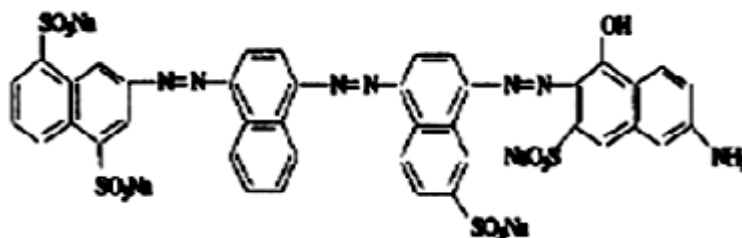
### IV-Matériels et méthodes

Dans ce travail, on s'est intéressé à l'élimination de deux colorants, un cationique et l'autre anionique en solutions aqueuses synthétiques par un matériau déchet d'origine agricole : écorces de grenade (variété sauvage de la région de AIN EL HAMMAM). L'approche utilisée a été la détermination des cinétiques et des équilibres de sorption en mode batch.

#### IV-1.Adsorbats

Le choix des colorants étudiés BS et BM répond aux critères suivants : leurs solubilités élevée dans l'eau, l'analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible, dans un but de comparaison de leurs adsorption, les colorants ont été choisis différemment au point de vue structure. Le BM cationique et le BS diazoïque anionique.

- *Colorant BS* : est un colorant appartenant à la famille des colorants directs. est dénommé selon le Color Index (CI) Direct blue 71, il est destiné à l'impression des fibres cellulosiques ; son groupe actif est azoïque (**figure IV.1**). Ce colorant nous a été fourni par l'entreprise des textiles COTITEX de Draa Ben Khedda Tizi-Ouzou. Des essais préliminaires ont été réalisés à une concentration de 25 mg/l et à température ambiante à pH acide, neutre et basique, après une nuit. On remarque que le colorant perd sa couleur à pH acide, à pH basique le colorant devient plus foncé ; par contre, à pH neutre le colorant reste tel qu'il été initialement (**figure IV.2**). Donc, au milieu fortement acide, le colorant anionique HBS<sup>4-</sup> devient incolore. Ce phénomène s'explique par la dégradation des groupements actifs azoïque aux groupements amines par protonation avec excès d'acide HCl. Ainsi aux valeurs de pH basique, le colorant (HBS<sup>4-</sup>) se déprotonne et se stabilise par mésomérie BS<sup>5-</sup> (**figure IV.3**).



**Figure IV.1** : Structure de colorant : Bleu Solophényle GL (BS) [6]

## Matériels et Méthodes

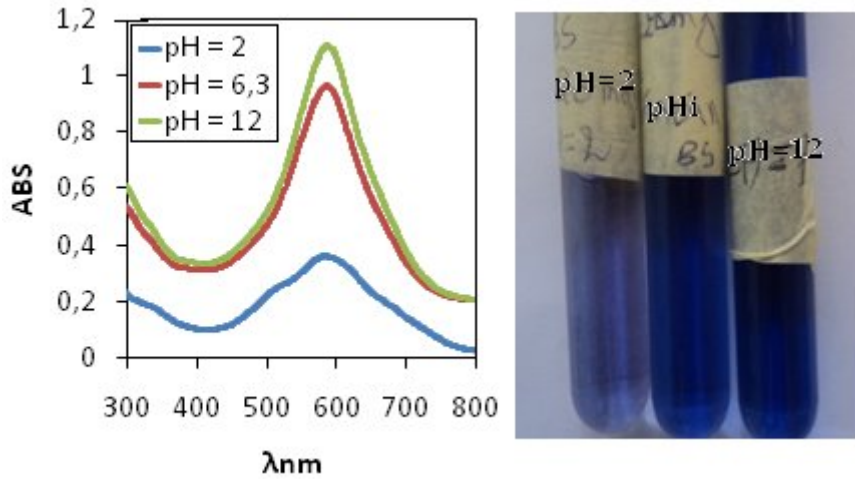


Figure IV.2 : le colorant BS à pH neutre acide et basique

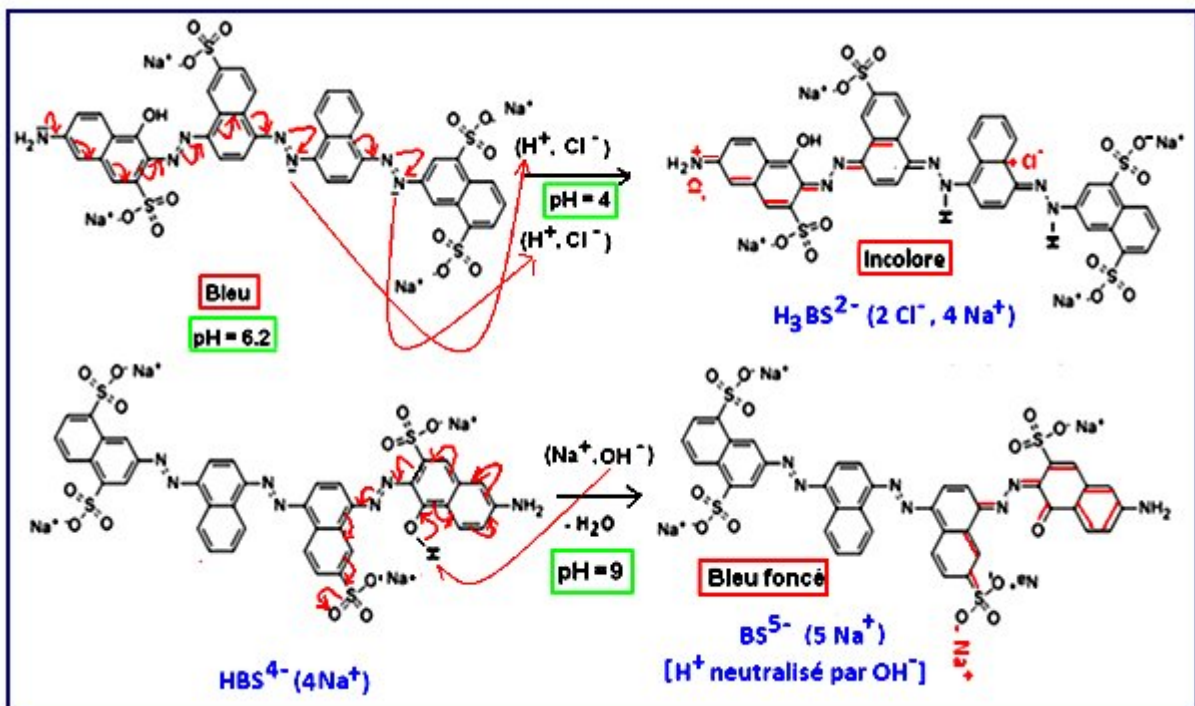


Figure IV.3 : Structure de Bleu Solophényle GLau milieu neutre (HBS<sup>4-</sup>), acide (H<sub>3</sub>BS<sup>2-</sup>), et basique (BS<sup>5-</sup>)

### IV-1-1. Préparation de la solution de colorant

Nous avons préparé une solution mère en colorant à une concentration  $C_0 = 1000$  mg/l. Le mélange obtenu est homogénéisé par agitation.

### IV-1-2. Détermination de $\lambda_{\max}$

La méthode optique d'analyse par spectrophotométrie UV-visible qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux. L'échantillon à analyser est exposé à un rayon de lumière à une longueur d'onde bien déterminée ou variable, qui est absorbé par molécules présentes dans l'échantillon. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration et celle de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

(1)

L'absorbance (grandeur la plus utilisée) est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode déterminé par étalonnage. [10]. La mesure de  $\lambda_{\max}$  est faite avec une solution de concentration 25 mg/l en colorant préparée par dilution à partir de sa solution mère ( $C_0 = 1000$  mg/l) obtenue précédemment. On obtient :  $\lambda_{\max} (BS) = 588$  nm (**figure IV.4**).

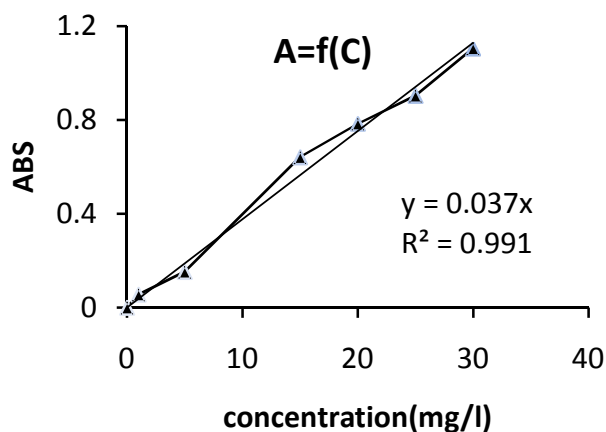
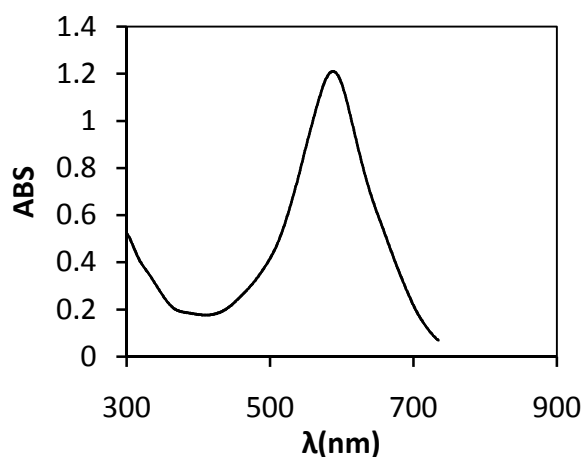


Figure IV.4 : Courbe d'étalonnage du colorant BS

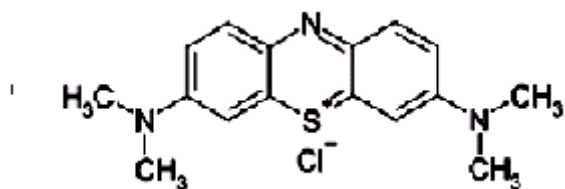
### IV-1-3. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du colorant est établit afin de déterminer les domaines de concentrations pour les quelles la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite). Pour établir la courbe d'étalonnage, on prépare des solutions dilués en colorants entre 0 et 100 mg/l (1, 2, 5, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 60, 70, 80, 100). Les solutions  $\geq 50$  mg/l sont diluées dix fois (2,5 ml dans 25 ml ou 2 ml dans 20 ml). (**Figure IV.5**).



*Figure IV.5 : Spectre visible du colorant BS a 25mg /l*

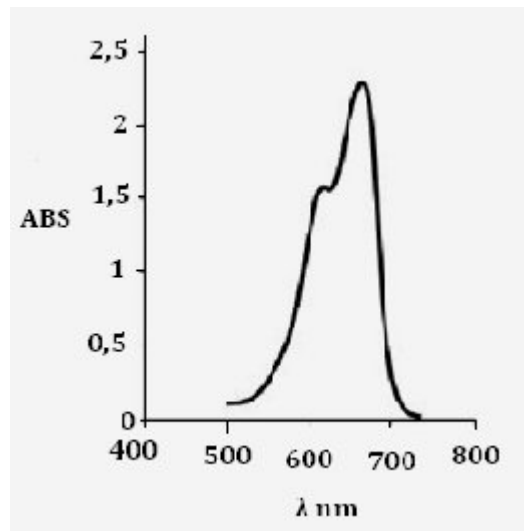
- *Colorant BM* : le bleu de méthylène est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Le (**tableau IV-1**) représente les principales propriétés physico-chimiques du colorant ; qui est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  et sa masse molaire est de  $319,85 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ . Son spectre visible est donné sur la (**Figure IV.6**).



*Figure IV.6 : Structure de colorant : Bleu de Méthylène(BM) [14]*

*Tableau IV-1: Principales caractéristique physico-chimique du BM [14].*

Nom	Bleu de méthylène (BM)
Famille	Colorants Basiques
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SC$
Appellation chimique	3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium
Masse molaire (g/mol)	320 g/mol
Dimensions ( $\text{\AA}^\circ$ )	15 (diamètre)
$\lambda_{\text{max}}$	665 nm



*Figure IV.7 : Spectre visible du colorant bleu de méthylène à 25 mg/L*

### IV-2. Adsorbants

#### IV-2-1. Présentation des matériaux adsorbants utilisés

##### IV-2-1-1. Matériaux bruts (GB)

###### *Préparation des sorbants utilisés*

Dans le cadre de ce travail des essais d'adsorption ont été réalisés par les écorces de grenade qui ont pour préparation 4 étapes physiques : le séchage, le broyage, le lavage et finalement le tamisage (**figure IV.8**).

## Matériels et Méthodes

---

**a-** Les matériaux sont séchés au soleil à l'air libre pendant quelques jours et découper en petits morceaux. Puis sont lavés avec de l'eau de robinet jusqu'à ce que le filtrat devient transparent et son pH se stabilise en changeant à chaque fois l'eau après filtration de la suspension. Puis, on sèche les écorces à l'air libre pendant 24 heures.

**b-** Les écorces sont broyées à l'aide d'un broyeur afin d'obtenir des matériaux homogènes, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 2 mm.

**c-** Ces matériaux sont rincés avec l'eau distillée ; la suspension obtenue est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24 h à une vitesse de 300 tr/min à une température ambiante (5 g/l).

**d-** Par suite, ces matériaux sont à nouveau séchés à 60 °C et tamiser à un diamètre  $\leq 1$  mm.

**e-** Les tailles de particules (GB) utilisées pour les essais d'adsorption sont inférieurs à 0,31 mm.



*Figure IV.8 : Ecorces et poudre de grenade*

### IV-2-1-2. Matériaux calcinés (GC)

- Les matériaux de diamètre  $\leq 1$  mm sont calcinés à 500 °C, dans un four électrique pendant 30 min avec une vitesse de chauffage 5°C/min.

- Par suite, sont lavés avec de l'eau distillée ;

- séchés à 60 °C pendant 6h ;

- broyés et tamisés à un diamètre inférieur ou égal à 0.31 mm.

### IV-2-1-3. Matériaux activés (GA)

- Les matériaux de diamètre  $\leq 1$  mm sont sécher à 60 °C pendant 24 h avant de subir une activation.

## Matériels et Méthodes

---

- préparer une solution mère de NaOH (1 M)
- 2 g de matériau sec sont imprégnés pendant une nuit avec 25 ml de solutions de NaOH.
- Les échantillons imprégnés sont lavés avec de l'eau distillée chaude (70°C) jusqu'à obtention de pH neutre =  $7 \pm 0,5$ .
- Les échantillons imprégnés sont agités pendant 18 h dans une solution tampon de  $\text{NaHCO}_3$  jusqu'à l'obtention de pH neutre.
- Ils sont ensuite posés dans une étuve à 60 °C pendant 24 h.
- Puis broyer et tamiser à un diamètre de 0,31 mm.

### IV-2-2. Caractérisation des matériaux sorbants utilisés

#### IV-2-2-1. Détermination du point de charge nulle des sorbants

Le point de charge nulle (pHpzc) (point of zero charge) nous permet de donner une caractéristique importante de la surface qui définit le pH pour lequel la charge de surface est nulle : il caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. Ce paramètre est très important dans les phénomènes de sorption surtout quand les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes de sorption. Le point de charge nulle (pHpzc) de chaque matériau a été déterminé par la méthode décrite par Garcia [15,16].

Pour réaliser cette manipulation, on a préparé 50 ml de solution de NaCl (0,01M) dans des flacons fermés, ensuite, on a ajusté le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solutions de NaOH ou HCl, puis on a ajouté à chaque flacon, 0,05 g d'échantillon de matériau à caractériser (GB ; G500 ; GA), à température ambiante les mélanges ainsi obtenus, ont été maintenus sous agitation dans un agitateur va et vient thermostaté pendant 2h, et enfin le pH final a été alors mesuré.

Le pHpzc est le point où la courbe pH final intercepte la courbe de pH initial. Dans notre cas, les résultats obtenus des mesures de ce paramètre sont montrés sur la (**figure IV.9**) et reportés sur le (**Tableau IV-2**).

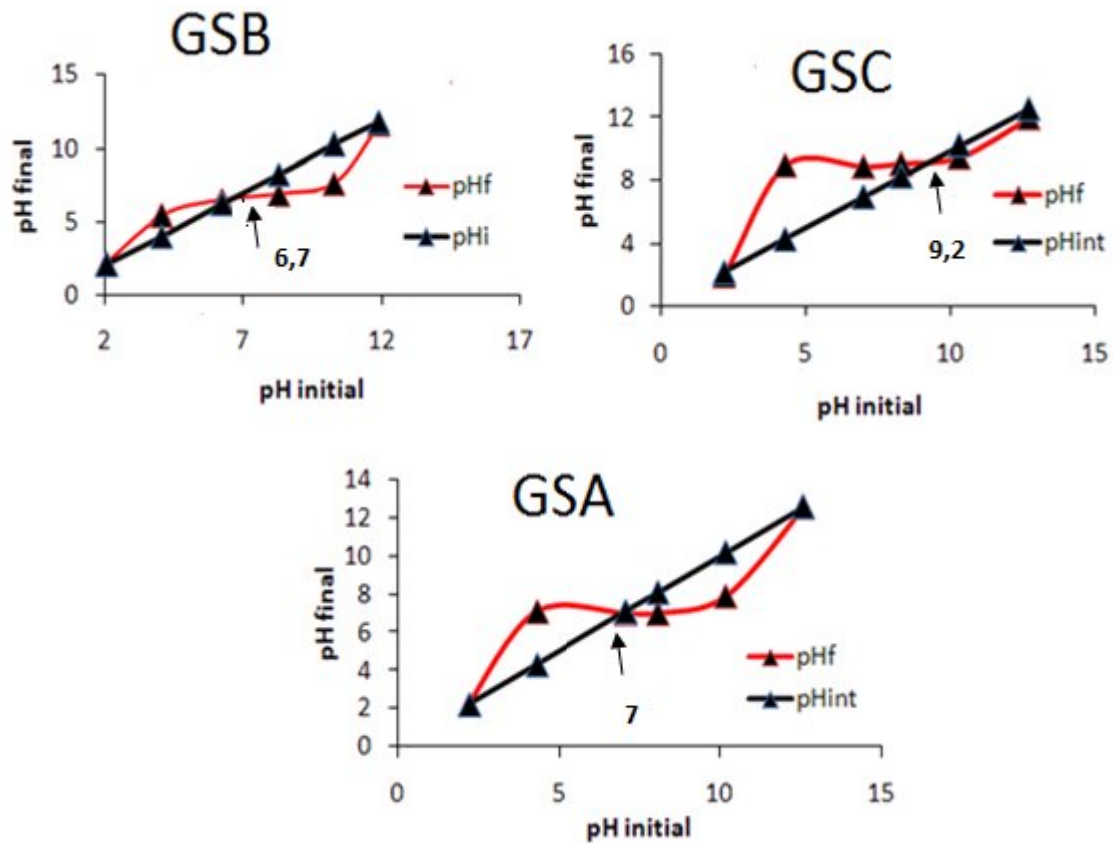


Figure IV.9 : courbes  $pH_{final}=f(pH_{initial})$  pour la détermination du point de charge nulle

Tableau IV.2 : Valeurs de  $pH_{zpc}$  des différents matériaux

Grenade brute  $pH_{zpc}=6,7$

pH initial	2,06	4,04	6,25	8,26	10,28	11,88
pH final	2,13	5,47	6,48	6,89	7,65	11,68

Grenade calciné  $pH_{zpc}=9,2$

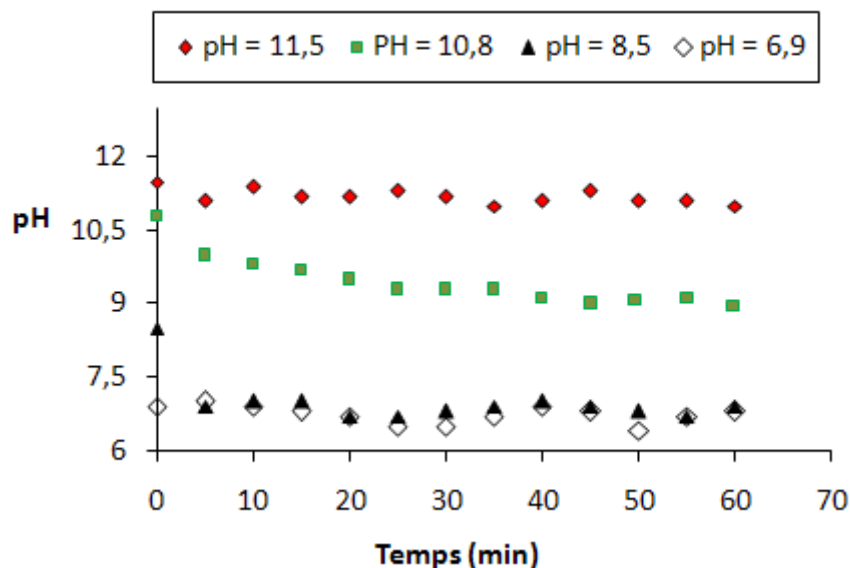
pH initial	2,2	4,3	7	8,3	10,3	12,6
pH final	2	9	8,9	9,1	9,5	12

Grenade activé  $pH_{zpc}=7$

pH initial	2,2	4,3	7,1	8,1	10,2	12,6
pH final	2,2	7,1	7	7	7,9	12,6

### IV-2-2-2. Variation du pH d'eau distillée en contact avec le matériau sorbant brute utilisé

On a déterminé l'évolution du pH d'une eau distillée en contact avec le matériau étudié. Pour cela, on a mélangé dans six flacons 100 ml d'eau distillée 1 g de matériau ; l'ensemble a été mis sous agitation à température ambiante, à un temps suffisant pour déterminer la variation du pH du sorbant utilisé ; qui a été pris chaque 5 min pendant 1h. (**Figure IV.10**).



**Figure IV.10** : Evolution du pH d'une eau distillée en présence de la poudre de grenade (GSB) utilisée différentes valeurs de pH

Les résultats de la **figure IV.10** montre que :

Au pH neutre = 6, le pH est constant après 5 min.

Au pH basique, le pH diminue avec le temps, et se stabilise après 50 min.

Au  $\text{pH} \geq 11$ , le pH est stable mais la solution devient colorée.

### IV-2-2-3. Analyse infra rouge IR

Les spectres IR des trois biosorbants utilisés dans cette étude (GSB, GSA et GSC) sont présentés sur les figures suivantes.

Nous décelons aisément sur le spectre de GSB (**figures IV.11**), une large bande d'intensité d'absorption de vibration autour de  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , attribuer aux groupements OH des phénols. Une bande d'absorption large est observée à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  des groupements ph-O- des esters aromatique du réseau de l'écorce de grenade brute ; nous observons d'autres bandes de

forte intensité C=C à 1400, 1450, 1510 et 1625 $\text{cm}^{-1}$ , correspondent aux composés aromatiques, confirmés par l'existence de deux bandes à 2937 et 2750  $\text{cm}^{-1}$  des vibrations d'élongation =C-H du benzène substitué. On observe aussi, une bande à 1700  $\text{cm}^{-1}$  attribué à la liaison C=O des esters.

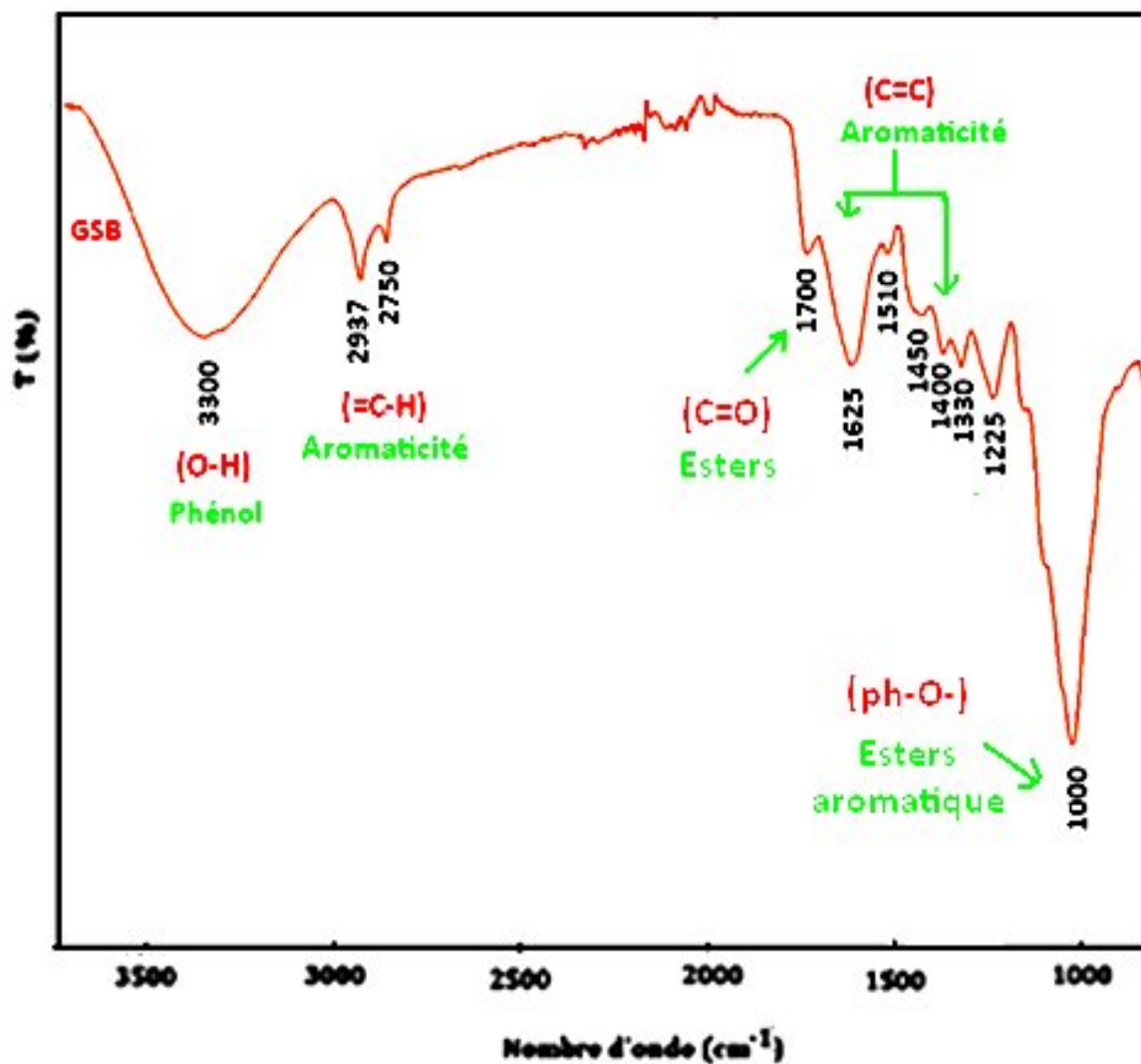


Figure IV.11 : Spectre infrarouge de sorbant GSB

Le spectre IR de grenade sauvage activé montre (figure IV.12), une diminution des intensités de bandes de vibrations des groupements fonctionnelles C=C des composés aromatiques, lorsque nous avons hydrolysé les écorces au milieu basique. Le caractère acide de GSA diminue l'intensité des bandes d'aromaticité C=C dans ce matériau. On observe réduction et un léger déplacement des bandes liées aux groupements : C-O et OH des esters et phénols, vers les basses fréquences et une forte augmentation de l'intensité de la bande C=C

## Matériels et Méthodes

d'aromaticité à  $1600\text{ cm}^{-1}$ , après calcination dans le spectre IR de matériau GSC (figure IV.13). Ce qui explique la décomposition totale des résidus des phénols et esters. En outre, nous observons une autre bande intense de vibration de déformation plane de la liaison C-H du composé aromatique disubstitué en méta à  $900\text{ cm}^{-1}$ .

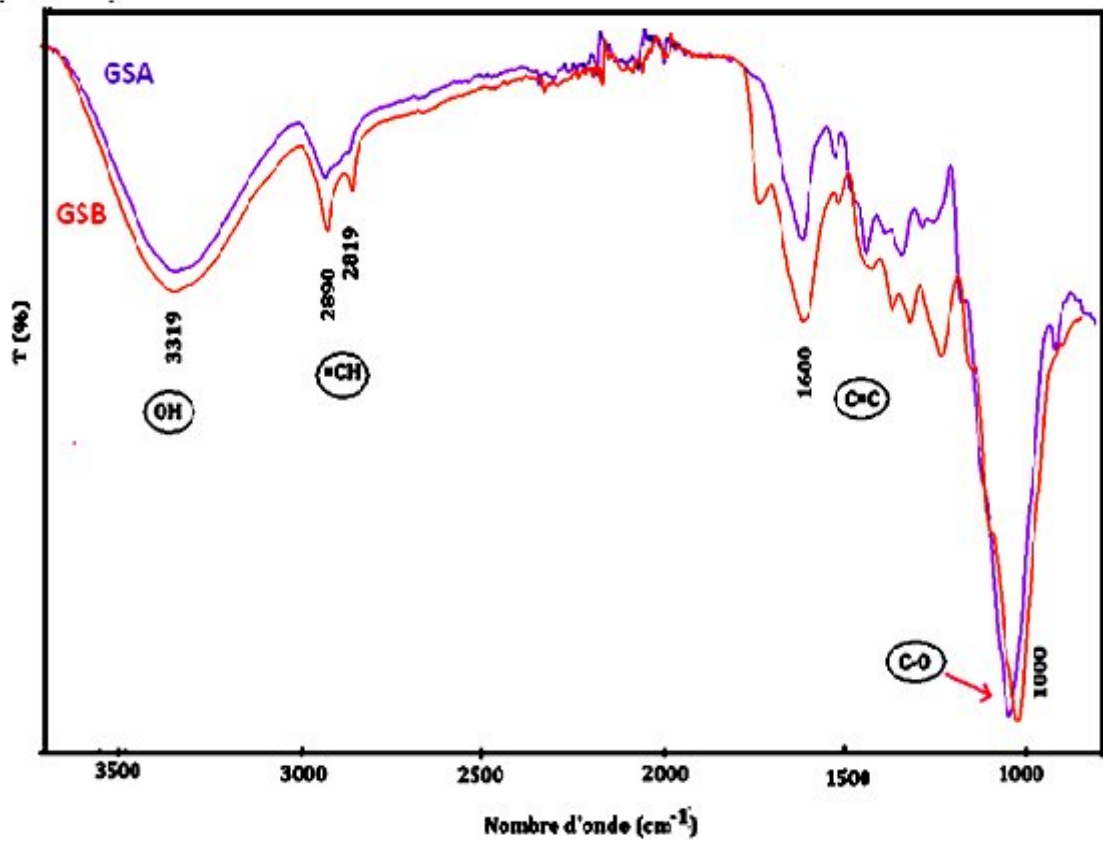


Figure IV.12 : Spectre infrarouge des sorbants GSB et GSA

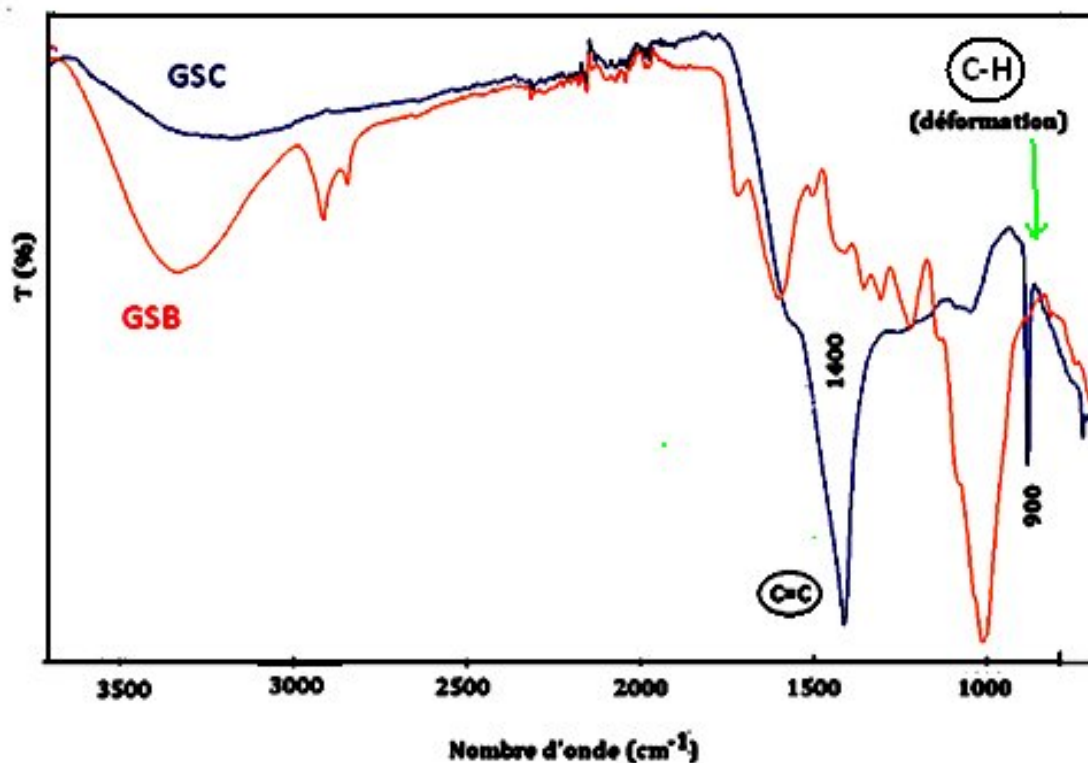


Figure IV.13 : Spectre infrarouge des sorbants GSB et GSC

#### IV-2-2-4. Analyse morphologique MEB

Elle permet d'analyser la morphologie et la texture extérieure de la surface de l'adsorbant.

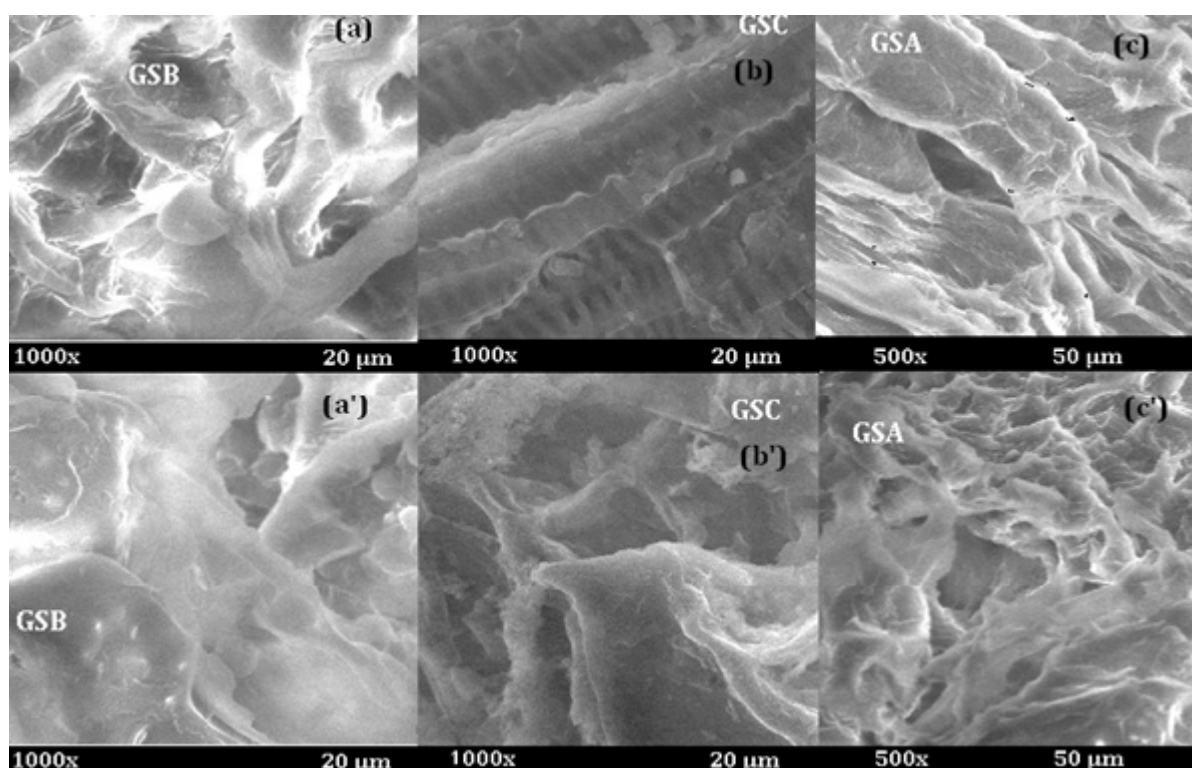
L'observation au microscope électronique à balayage (**figure IV.14-a**) montre des particules de formes irrégulières avec porosité à la surface des cristaux du GSB. On constate que la morphologie externe est différente de celle de l'GSA (traitée avec le NaOH) (**figure IV.14-c**). Après avoir été traité avec de l'hydroxyde de sodium, la poudre de GSA à une structure très irrégulière et plus poreuse que la poudre de GSB ; et donc, une structure spécifique plus grande, justifiant une meilleure capacité de biosorption. On obtient une forte affinité des cristaux formés de GSA au cours de l'hydrolyse de l'ester en acide, très stable par liaisons hydrogène intramoléculaire.

La (**figure IV.14-b**) présente la morphologie de surface du substrat du GSC après calcination à 500 °C. Elle montre bien la présence des nanotubes de GSC qui paraissent bien ordonnés. Ces nanotubes ont un diamètre de 20  $\mu\text{m}$ . Cette structure nanoporeuse peut

faciliter l'ancrage et la nucléation des colorants sur le substrat de GSC, à cause de la surface spécifique qui est très élevée.

En présence de colorant (**figures II.14-a', II.14-b' et II.14-c'**), ce dernier recouvre plus ou moins les grains du matériau selon la sa concentration et forme une couche de dépôt en surface (agrégats). On constate pour les matériaux calciné et activé, que la surface est complètement recouverte avec le colorant.

Donc, il s'agit d'une adsorption de surface. Des cristaux amorphes se forment à la surface du biosorbant.



**Figure IV.14:** Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) de GSB, GSA et GSC (a, b et c correspondent respectivement à GSB, GSC et GSA sans colorant ; a', b' correspondent respectivement à GSB, GSC avec colorant à 25 mg/l par contre c' correspond à GSB pour le colorant à 150 mg/l)

### IV-3. Adsorption du colorant BS sur la grenade sauvage brute :

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en mode bath dans un agitateur va et vient thermostaté à 25 °C avec des valeurs initiales du PH ( $pH_{BS}=6,60$  et  $pH_{BM}=11$ ), de concentration en colorants ; et l'ajout d'une quantité pesée d'adsorbant dans un volume de

## Matériels et Méthodes

---

100 mL de solution synthétique du . L'absorbance de la solution du surnageant a été mesurée en utilisant un spectromètre UV/visible, à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale des échantillons ( $\lambda_{BS} = 588 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{BM} = 665 \text{ nm}$ ).

La capacité d'adsorption des colorants à été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V$$

### Conclusion

La détermination du point à charge nulle (pHzpc) des différents matériaux sorbants testés, a montré que le milieu neutre était favorable pour une attraction colorant- adsorbant plutôt qu'au milieu basique, où la surface des matériaux sera chargée négativement et les force de répulsion augmentent ; et donc susceptible de repousser le colorant BS qui est fortement anionique en milieu basique.

- L'étude a montré que le colorant direct bleu solophényle GL se dénature dans un milieu très acide, et se décompose aux composés amines toxiques pour l'environnement.
- Les matériaux calciné et activé ont donnés des bons résultats et cela grâce à la modification de la surface du sorbant ; ces résultats on été confirmé par les analyses infrarouge et le MEB
- Les affinités des sorbants vis-à-vis de colorant sont variables et suivent l'ordre suivant :

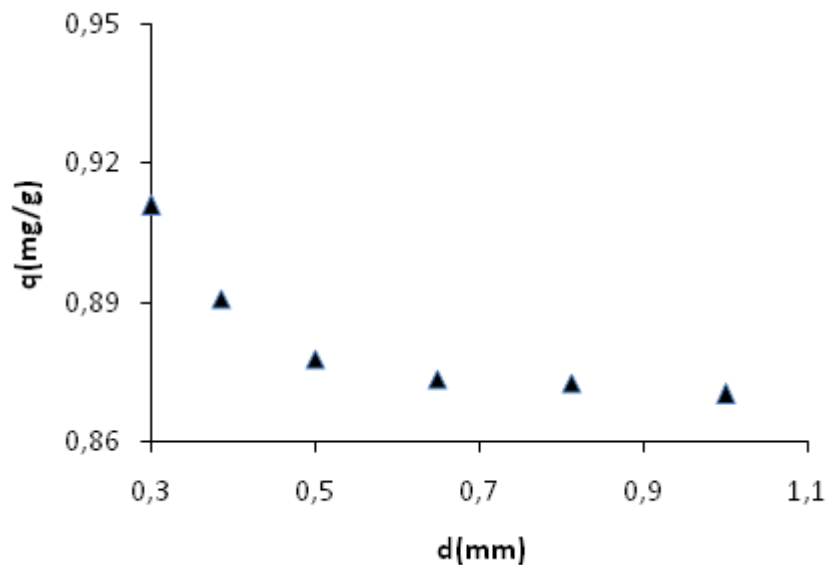
Écorces de grenade calciné > écorces de grenade activé > écorces de grenade brute.

### V-Résultats et discussion

#### V-1.Effet des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption de colorant

##### V-1-1. Effet de la granulométrie

A une concentration en adsorbant de 25mg/l et en un temps d'équilibre de 2h, nous avons effectué des essais d'adsorption pour les granulométries suivantes:  $0,31\text{mm} < d < 1\text{ mm}$ . Les résultats illustrés par la (**figure V.1**) révèlent que la granulométrie la plus grande présente des inconvénients, et le rendement d'adsorption diminue. En effet, des difficultés ont été constatées pour leur homogénéisation dans le milieu et des agrégats d'adsorbant se forment, ceci confère un aspect pâteux à l'adsorbant diminuant ainsi la surface de contact disponible. Il est à signaler également que l'emploi des particules avec un diamètre élevé peut occasionner des problèmes de colmatage à l'échelle industrielle.



**Figure V.1 :** Influence de la granulométrie sur l'adsorption de colorant BS sur les écorcés de GSB.

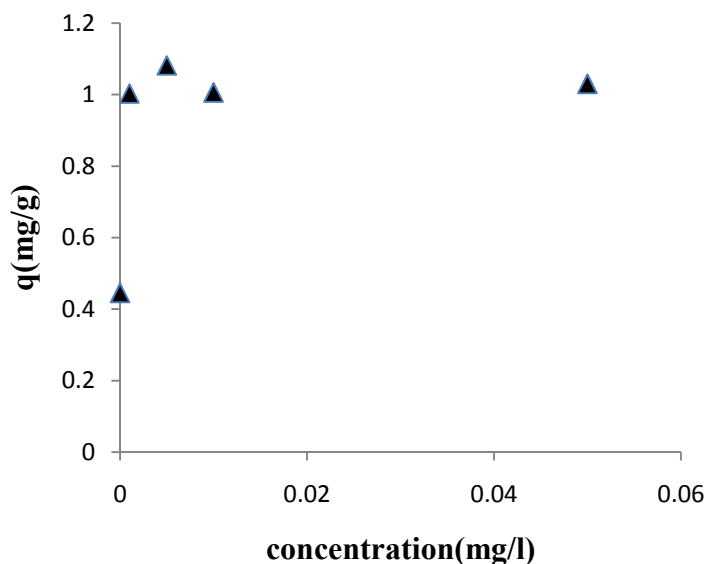
##### V-1-2 .Effet de l'ajout du sel NaCl

Des expériences préliminaires ont été conduites par l'ajout du NaCl à différentes concentrations ( $10^{-3}$ ,  $5.10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $5.10^{-2}$  0,15 et 0,20 M) et des échantillons de colorant BS (100 ml), qui ont été laissés pour une nuit en l'absence de support. Dans ces conditions, on n'a constaté un changement de coloration pour les concentrations élevées du sel 0,15M et 0,20 M par rapport aux autres qui ont gardées la même couleur et cette différence peut être expliquée

par le faite que nous avons utilisé un excès de NaCl. Par suite, on a ajouté à ce mélange 1 g de l'adsorbat et on a agité pendant 2h.

Les résultats présentés dans la (**figure V.2**), montre que l'effet de ce sel est pratiquement signifiant sur la capacité maximale d'adsorption. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la force ionique entre l'adsorbant et l'adsorbat où elle favorise l'adsorption. La rétention ait lieu en temps que complexe anionique de type chélate à la surface du substrat.

Dans ce cas le colorant utilisé est un colorant direct, soluble dans l'eau, on remarque une dissociation des cations sodium et des espèces de colorants anioniques ( $\text{HBS}^{4-}$ ). L'ajout de sel NaCl réduit les forces électriques de répulsion entre la charge négative sur la surface du substrat et les espèces de colorants anioniques.

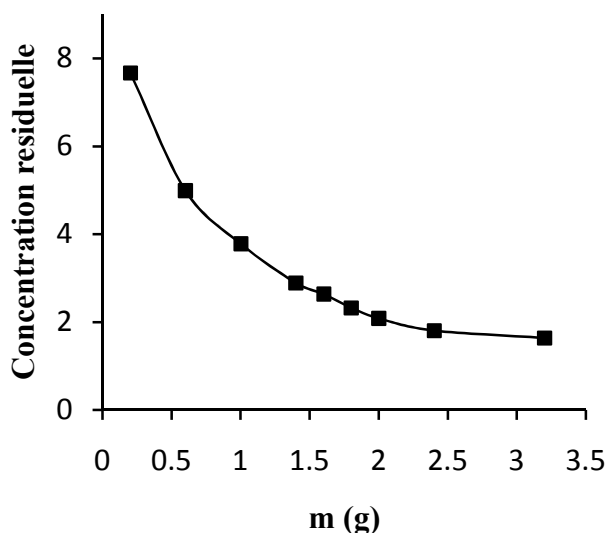


**Figure V.2 :** Influence de la concentration initiale en sel NaCl sur l'adsorption du colorant BS

### V-1-3. Effet de la quantité d'adsorbant

Afin de déterminer la quantité optimale des matériaux brutes à ajouter à la solution colorée, les expériences ont été menées en mode batch en utilisant, 100 ml de la solution de bleu solophényle GL (BS) à 25 mg/l, à laquelle différentes quantités d'adsorbant ont été ajoutées en allant de 0.2 à 4 g, puis laissés sous agitation pendant 2 h avec l'ajout de 0,005 M de NaCl pour tous les échantillons qui sont en suite analysés au spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde maximale déterminée précédemment du colorant utilisé.

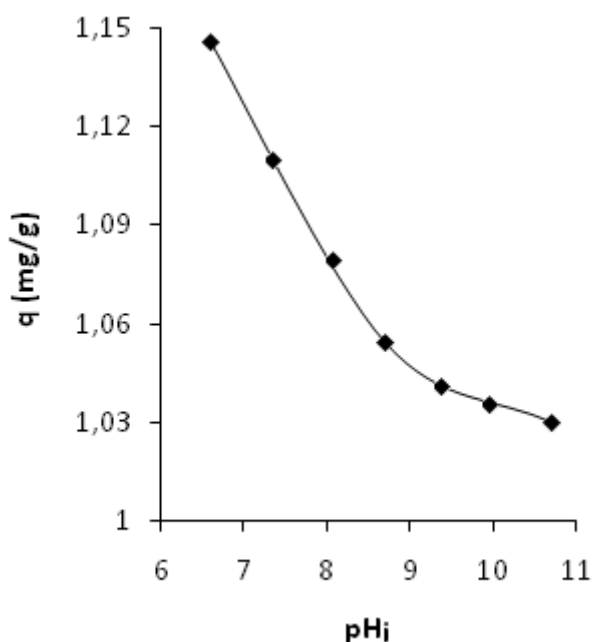
La (**figure V.3**) montre que la concentration de la solution colorée à l'équilibre diminue avec l'ajout de l'adsorbant jusqu'à la masse 2g/100 ml ; à partir de cette valeur, la quantité adsorbée du colorant est stable. La quantité de colorant fixé à l'équilibre est de 1,146 mg/g, on obtient 84,5 %. Ce comportement peut être expliqué par le nombre de sites d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant ; et à partir de laquelle le nombre de sites devient stable.



**Figure V.3 :** Influence de la masse d'adsorbant brute sur la concentration résiduelle du colorant ( $t = 2h$ ,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_0 = 25\text{ mg/L}$   $\text{NaCl} = 0,005\text{ N}$ ,  $\text{pH}_i$  de la solution)

#### V-1-4. Effet de pH de la solution

D'après les expériences précédentes, on a pu constater qu'il ne faut pas travailler dans le milieu acide ; pour cela, on va étudier l'influence de pH sur l'adsorbant sur la gamme de pH (6,12). La (**figure V.4**) montre que la quantité de colorant BS fixé est plus importante pour des valeurs de pH neutre (pH de la solution). Ce résultat a été confirmé par Zidane [4] avec le même colorant (BS) sur des écorces de grenade brutes commerciales. Ceci peut être expliqué par la répulsion entre l'adsorbant et le colorant, qui est due aux charges négatives qui apparaissent aux surfaces des adsorbants aux  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ , et donc susceptible de repousser le colorant  $\text{BS}^{5-}$  qui est fortement anionique en milieu basique.

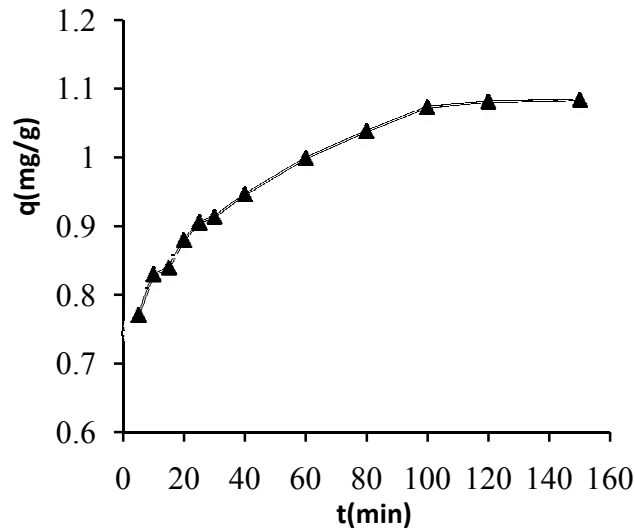


**Figure V.4 :** Variation de  $pH$  initial de la solution de BS-matériau brute (l'écorces de grenade sauvage brute (GSB), concentration initiale 25 mg/l,  $pH_0 = 6,86$ )

### V-1-5. Effet de temps du contact

L'intérêt de cette étude est de déterminer le temps de contact pour atteindre l'équilibre d'adsorption ou un état de saturation du support par le colorant BS sur le matériau GSB en utilisant les paramètres optimaux trouvés précédemment.

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences (**figure V.5**), ont montré que le temps de contact obtenu est de 120 minutes et ne correspond pas à une élimination totale de ce colorant, puisqu'elle n'est que de 84 % ; la quantité de colorant sorbet est de 1,0810 mg/g. Par ailleurs l'extension de ce temps jusqu'à (160 minutes) ne conduit pas à une amélioration significative du pourcentage de disparition de ce composé, qui n'est que de 6 % seulement. Ce qui justifie bien, la prise en compte de ce temps de contact pour les autres expériences d'adsorption.



**Figure V.5 :** Cinétique de sorption du colorant BS par le matériau brute (( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_0 = 25\text{ mg/L}$ ,  $m = 2\text{ g}/100\text{ ml}$  ;  $\text{NaCl} = 0,005\text{M}$ ;  $\text{pH} = 6,8$ )

❖ **Modèles cinétiques**

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption, et afin d'examiner le mécanisme d'adsorption présenté par ce présent travail, les modèles cinétiques du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second ordre ont été utilisés pour tester les données expérimentales.

- **Modèle du pseudo-premier-ordre :** le modèle cinétique du pseudo-premier-ordre est exprimé comme suit : [17,18]

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

Où  $q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités du colorant (mg/g) adsorbées sur l'adsorbant à l'équilibre et à l'instant  $t$ .

$k_1$  est la constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ). En intégrant et en appliquant les conditions initiales (à  $t = 0$ ,  $q_t = 0$  et à  $t = t_e$ ,  $q_t = q_e$ ), L'équation prend la forme :

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \text{Log} q_e - (k_1 / 2,303) * t \quad (2)$$

$k_1$  et  $q_e$  sont obtenues en représentant  $\text{Log}(q_e - q_t)$  en fonction de temps.

- Modèle du pseudo second ordre : Les données d'adsorption ont aussi été analysées selon le modèle cinétique du pseudo-second-ordre exprime comme suit :

$$\boxed{dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2} \quad (3)$$

$k_2$  est la constante de vitesse du pseudo-second-ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ). En intégrant et appliquant les conditions (à  $t = 0$ ,  $q_t = 0$  et à  $t = t_e$ ,  $q_t = q_e$ ), l'équation (3) prend la forme linéaire :

$$\boxed{\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} \cdot t} \quad (4)$$

$q_e$  et  $k_2$  sont obtenues en représentant  $t/q_t$  en fonction de  $t$ .

La représentation graphique de ces deux modèles est exposée par les (**figures V.6 et V.7**). L'application de ces deux modèles nous permet de déduire que la cinétique d'adsorption du colorant BS sur l'adsorbant GSB ne peut être décrite par une cinétique de pseudo-second-ordre. Par contre, elle est décrite par une cinétique de pseudo-premier-ordre dans les valeurs des coefficients de corrélation sont proche de 1. Cela est confirmé par l'ensemble des paramètres cinétiques déterminé à partir de la représentation graphique des modèles cinétiques premiers et second ordres qui sont rassemblés dans le (**tableau V-1**). En effet, la valeur de capacité d'adsorption calculée ( $q_e \text{ cal}$ ) à partir du modèle du pseudo premier-ordre est très différente de la valeur obtenue expérimentalement ( $q_e \text{ exp}$ ) (**Tableau V-1**).

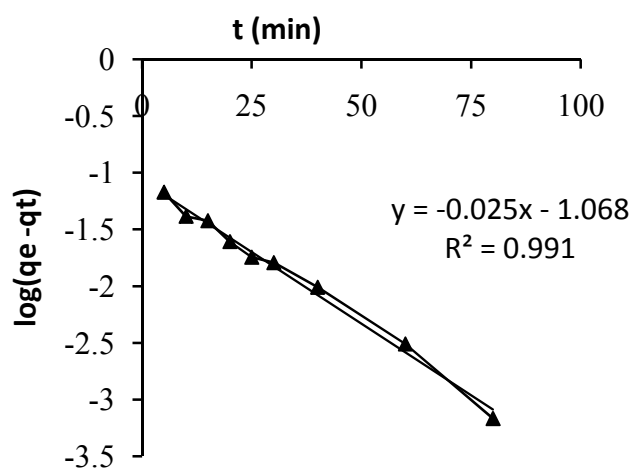
### V-1-6. Isotherme d'adsorption

Il s'agit d'un équilibre entre les molécules d'adsorbat fixées et celles restées libres dans la phase liquide. L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs auteurs ont élaborés des formulations mathématiques [10].

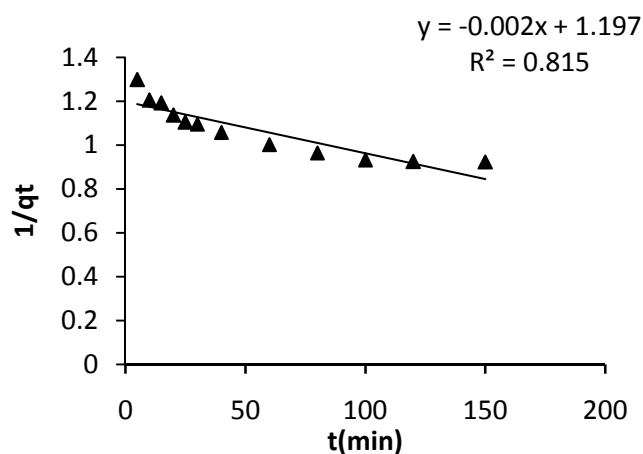
## Résultats et discussion

**Tableau V-1 :** Paramètre cinétiques d'adsorption du colorant BS à une concentration de 25 mg/L pour GSB (2g/100 ml) ;  $T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH}_i$  de la solution).

Concentration $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$q_e \text{ exp}$ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	Modèle du pseudo premier-ordre		
		$q_e \text{ cal}$ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_1$ $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$R^2$
20	1,1	0,0855	0,0576	0,991



**Figure V.6 :** Représentation du modèle cinétique pseudo-premier-ordre pour l'adsorption d'une solution du colorant BS.

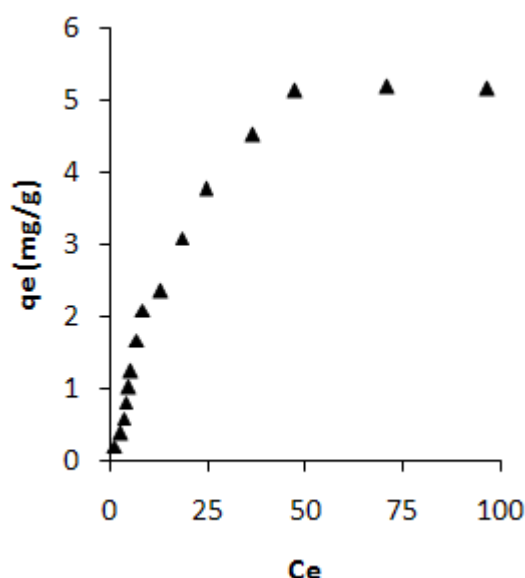


**Figure V.7 :** Représentation du modèle cinétique pseudo-second-ordre pour l'adsorption d'une solution du colorant BS

## Résultats et discussion

L'importance des isothermes d'adsorption réside dans la détermination des capacités maximales et l'identification du type d'adsorption. Ayant déterminé précédemment le temps nécessaire pour l'obtention de l'équilibre qui est environ 2 h, on a fixé ce dernier à 4 h pour éviter toute obtention d'un pseudo-équilibre. Pour savoir l'isotherme d'adsorption de colorant BS sur le support testé, on a préparé des volumes de 100 mL de BS à différentes concentrations (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 80, 100, 150, 200, 250 et 300 mg/l), puis on a ajouté l'adsorbant grenade brute (GSB) avec 0,005 M de sel NaCl ; et on a laissé sous agitation pendant 4 h à température ambiante. Les échantillons sont par la suite analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.

Ces isothermes sont obtenues d'abord par la représentation graphique de  $q_e = f(C_e)$  où ( $Q_e$ ) et ( $C_e$ ) sont respectivement la quantité de colorant adsorbant par (g) d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de se colorant (**Figure V.8**).



**Figure V.8 :** Isotherme d'adsorption du colorant BS sur la grenade brute.

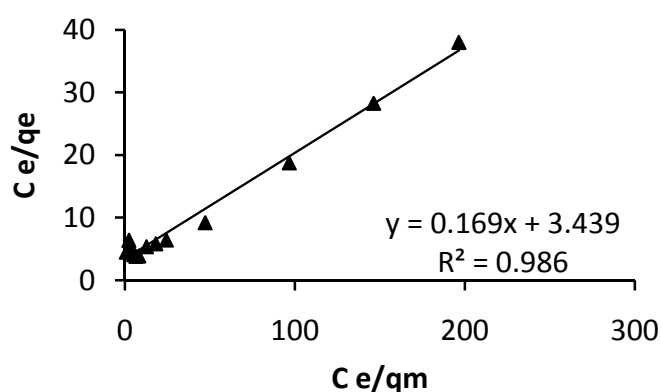
Les résultats expérimentaux (**figure V.8**) montrent que l'isotherme est de type L. Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le

## Résultats et discussion

solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales

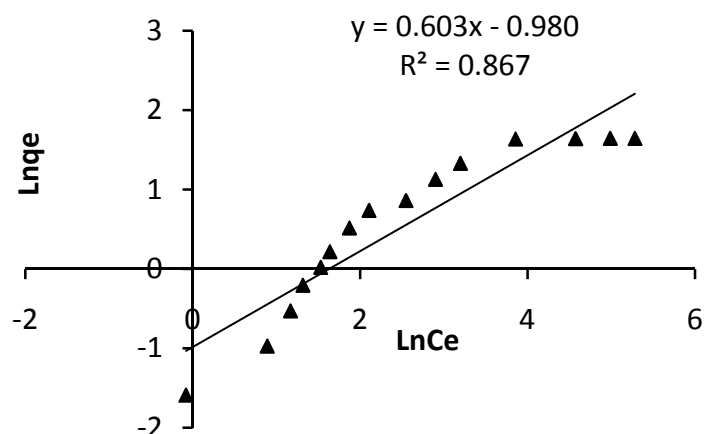
Les modèles cinétique les plus couramment utilisés pour décrire ce type d'adsorption sont ceux de Langmuir et Freundlich cités dans la partie bibliographique.

La **(figure V.9)** montre que l'adsorption du colorant BS sur l'adsorbant utilisé, suit le modèle linéaire de Langmuir où on a obtenu une droite dans les coefficients de corrélations sont proche de 1 ; ils sont de l'ordre de 0,986.



**Figure V.9 :** Modèle linéaire de Langmuir de l'adsorption du colorant BS sur le grenade brute.

La **(figure V.10)** est la représentation graphique de  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$  pour l'écorcés de grenade brute. La courbe est représentée par une droite dans le coefficient de corrélation est de l'ordre 0,867.



**Figure V.10 :** Modèle linéaire de Freundlich de l'adsorption du colorant BS sur GSB.

## Résultats et discussion

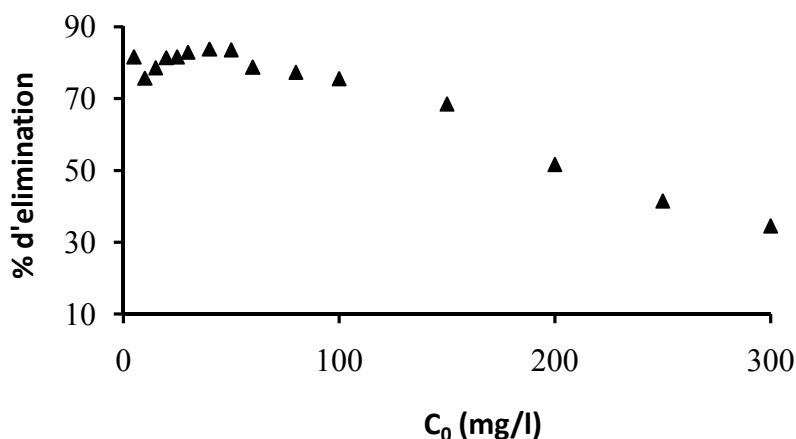
Les principaux paramètres caractéristiques de chaque modèle sont résumés dans le (tableau V-2). Le modèle de Langmuir présente un coefficient de corrélation ( $R^2= 0,986$ ) meilleur que celui de Freundlich ; ceci indique que l'isotherme de Langmuir décrit mieux l'adsorption de colorant BS sur l'adsorbant GSB. Donc, le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat (monocouche).

**Tableau V-2 : Les paramètres caractéristiques de Langmuir et Freundlich.**

Adsorbants	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	$Q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L. mg}^{-1}$ )	$r^2$	$K_f$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$1/n$	$r^2$
GSB	5,917	0,581	0,986	0,3753	0,603	0,867

### V-1-7. Influence de la concentration initiale de colorant

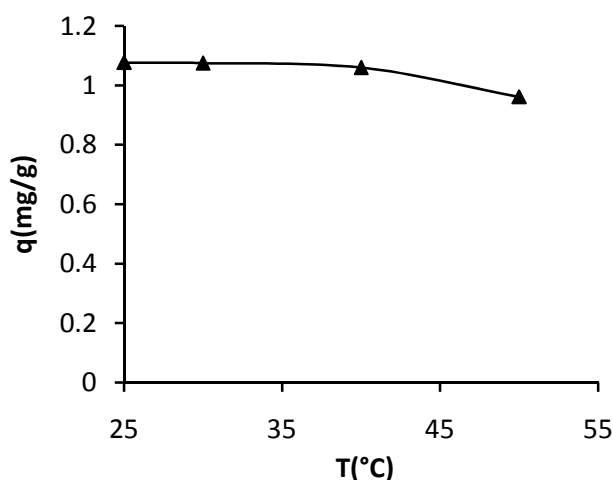
L'influence de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes concentrations du colorant BS à près un temps d'équilibre de 2 h dans un volume de 100 ml du colorant BS - adsorbant sous agitation selon le mode batch, à température ambiante. Au cours de cette étude (figure V.11), nous avons constaté, que plus la solution de colorant est concentrée, plus la capacité d'adsorption maximum  $q_m$  est importante. On obtient une meilleure adsorption (84 %), avec une capacité d'adsorption maximum de 2,1 mg/g pour une concentration de 50 mg/l, en utilisant 2 g/100 ml d'adsorbant GSB à température ambiante et au  $\text{pH}_i$ .



**Figure V.11 : Influence de la concentration initiale de colorant BS sur GSB**

### V-1-8. Effet de la température

Pour étudier l'influence de la température sur l'adsorbant (GB), on a utilisé un agitateur va et vient thermostaté qui nous permet le maintien de la température aux valeurs désirées (25°C, 30°C, 40°C, 50°C). Les expériences ont été réalisées en ajoutant 2g de GSB à 100 ml de la solution du colorant de 25 mg/l à pH neutre de la solution et avec l'ajout de NaCl (0,005M). Le temps de contact à été fixé a 2h. On constate que la quantité adsorbé du colorant par le matériau brute n'a pas été influencé par l'effet de la température (**figure V.12**).



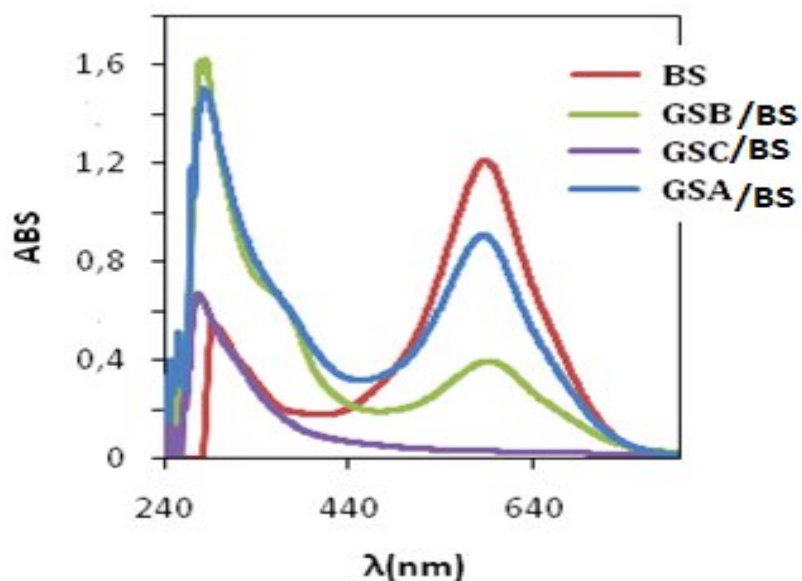
*Figure V.12 : Influence de la température sur l'adsorption de colorant BS sur GB*

### V-1-9. Capacité d'adsorption

En utilisant les paramètres optimaux pour comparer la capacité d'adsorption entre les matériaux bruts, calcinés et activés (GSB, GSC, GSA) (**tableau V-3**). On constate, une décoloration totale en utilisant le matériau calciné avec le colorant BS ; ceci explique une forte attraction entre colorant et le matériau qui est devenu cationique par contre, avec le matériau activé, on remarque un faible taux d'élimination (26 %) ; ceci est expliqué par les forces de répulsions qui sont due au renforcement des charges négatives de la surface de l'adsorbant et le colorant BS qui est anionique au pH<sub>i</sub>. Ces résultats sont représentés sur la (**figure V.13**).

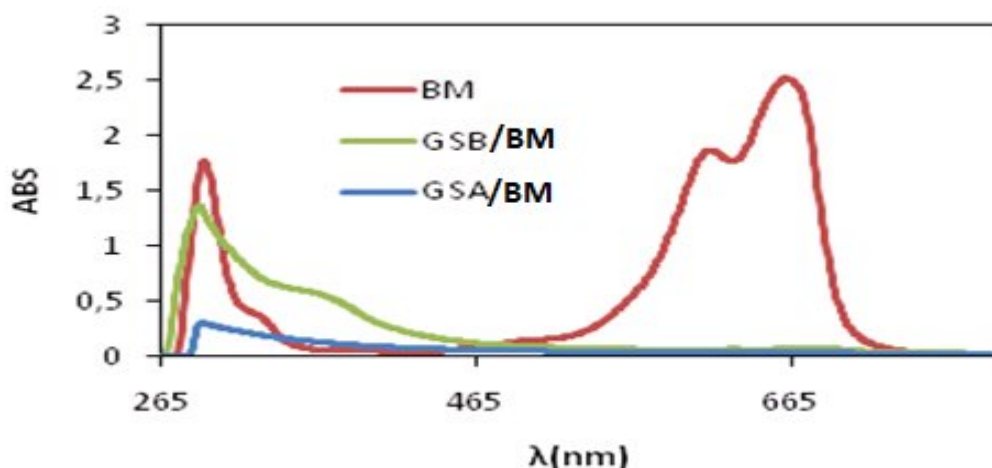
**Tableau V-3 :** Capacité d'adsorption entre les matériaux brut, calciné et activé

Variété	Echantillon	pH <sub>pzc</sub>	pH <sub>f</sub>	q <sub>e</sub> (mg/g)	%E
Grenade sauvage	GSB	6,7	6,5	1,0540	84,5
	GSC	9,2	7,4	1,2244	98
	GSA	7	7,2	0,1244	25,6



**Figure V.13 :** Spectre UV-visible des trois matériaux (BS, GSB, GSC, GSA)

Pour tester l'efficacité du matériau activé avec NaOH, on a traité un colorant cationique bleu de méthylène(BM), Les résultats sont présentés dans la (**figure V.14**). On constate la disparition totale du pic à  $\lambda= 663\text{nm}$  pour le matériau brute et le matériau activé, le taux d'élimination du colorant BM par les deux matériaux est de 96 %.



*Figure V.14 : Spectre UV-visible du colorant bleu de méthylène par les matériaux GSB et GSA*

### Conclusion

- La cinétique de processus d'adsorption suit le modèle pseudo-premier ordre.
- Le processus de biosorption de colorant BS sur le support utilisé exprime mieux le modèle de Langmuir ; les molécules du colorant sont alors adsorbées en monocouches, sans qu'il y ait d'interactions colorant-colorant, ce qui fait augmenter l'ordre de leur distribution sur la surface du biosorbant.
- L'augmentation du pH engendre une diminution de la capacité d'adsorption.
- L'ajout de NaCl augmente la capacité l'adsorption du colorant BS et diminue le temps de contact. Cela est dû essentiellement à une compétitivité d'adsorption des ions chlorures avec le colorant anionique. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 80 minutes en ajoutant l'électrolyte NaCl (0,005 M).

## Conclusion générale

---

Dans ce travail on a pu atteindre nos objectifs telle que les travaux réalisés dans cet ouvrage qui consiste à tester la capacité et l'efficacité de support préparé au laboratoire en vue de la dépollution des eaux usées industrielles chargées en polluants textiles. Dans le but de mieux connaître ce support et de bien cerner sa morphologie, la première partie du travail expérimental à été consacré à la caractérisation du support. En effet nous avons utilisés l'examen au microscope électronique MEB et l'infrarouge IR. Les résultats obtenus montrent une structure hétérogène présentant des micros pores sur certains fragments(GBC). Nous avons trouvé aussi que ce support contient des fonctions superficielles comprenant des groupements OH du phénol et l'ester. Les résultats obtenus relatifs à la cinétique, les isothermes d'adsorption, qui ont été exploités pour éclaircir le mode de fixation du colorant sur le biosorbant (grenade), ont montré que :

- La cinétique de processus d'adsorption suit le modèle pseudo-premier ordre.
- Le processus de biosorption de colorant BS sur le support utilisé exprime mieux le modèle de Langmuir ; les molécules du colorant sont alors adsorbées en monocouches, sans qu'il y ait d'interactions colorant-colorant, ce qui fait augmenter l'ordre de leur distribution sur la surface du biosorbant.
- L'augmentation du pH engendre une diminution de la capacité d'adsorption.
- L'ajout de NaCl augmente la capacité l'adsorption du colorant BS et diminue le temps de contact. Cela est dû essentiellement à une compétitivité d'adsorption des ions chlorures avec le colorant anionique. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 80 minutes en ajoutant l'électrolyte NaCl (0,005 M).
- La détermination du point à charge nulle (pH<sub>zpc</sub>) des différents matériaux sorbants testés, a montré que le milieu neutre était favorable pour une attraction colorant-adsorbant plutôt qu'au milieu basique, où la surface des matériaux sera chargée négativement et les force de répulsion augmentent ; et donc susceptible de repousser le colorant BS qui est fortement anionique en milieu basique.
- L'étude a montré que le colorant direct bleu solophényle GL se dénature dans un milieu très acide, et se décompose aux composés amines toxiques pour l'environnement.

## Conclusion générale

---

- Les matériaux calciné et activé ont donnés des bons résultats et cela grâce à la modification de la surface du sorbant ; ces résultats on été confirmé par les analyses infrarouge et le MEB.
- Les affinités des sorbants vis-à-vis de colorant sont variables et suivent l'ordre suivant :  
  
Écorces de grenade calciné > écorces de grenade activé > écorces de grenade brute.
- Les résultants expérimentaux obtenus sont encourageants pour la poursuite de ce présent travail.

## Références bibliographiques

---

- [1]BADSI Sihem et ROUIDJA Redouane.2014, synthèse et modification d'un matériau mésoporeux type MCM-41 par une série d'amines pour l'adsorption du colorant anionique, mémoire de master, université des sciences et la technologie Mohamed Boudiaf d'Oran.
- [2]AZIRI Sabrina.2012, Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri Tizi ousou.
- [3]CHERRAYE Ridha.2012, préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (effet de taux adjuvants), mémoire de master, université Kasdi Merbah Ouargla.
- [4]ZIDANE Yamina.2013, traitement des eaux résiduaires renfermant des colorants textiles par matériaux biodégradable, mémoire de master, université Mouloud Mammeri Tizi ousou.
- [5]OUBAGHA Noura.2011, décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri Tizi ousou.
- [6]HAMMAMI Samiha.2008, étude de dégradation des colorants de textiles par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, thèse de doctorat, université Paris. Est et Tunis El Manar.
- [7]LEMLIKCHI Wahiba.201. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation, thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri de Tizi ousou.
- [8]CHENINE Mourad.2012, préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant) , mémoire de master, université Kasdi Merbah Ouargla.
- [9]CHIKHI Khalid.2013, adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, mémoire de master, université Kasdi Merbah Ouargla.
- [10]BENAÏSSA Asma.2012, étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, mémoire de master, université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen-Algérie.
- [11]MOUAZIZ Soumia.2012, préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium. Application à l'adsorption de bleu telon, mémoire de master, université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen-Algérie.
- [12]KHALFAOUI Amel.2012, Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : Application aux peaux d'orange et de banane, thèse de doctorat, université Mentouri Constantine.
- [13]ILHAM Hamid.2013, contribution à la valorisation alimentaire de la grenade marocaine (*Punica Granatum L*) : caractérisation physique, biochimique et stabilité de

## Références bibliographiques

---

leur jus frais, thèse de doctorat, université d'Angers(France) et l'université de Beni Mellal(Maroc).

[14]N.Bouchemal, z. merzougui, f. addoun ; adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs a base de noyaux de datte ; j.soc.alger.chim., 2011, 21(1), 1-14.

[15] A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla,\* I. Bautista-Toledo, and C. Moreno-Castilla Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr(III) Ions Departamento de Química Inorganica, Grupo de Investigacion en Carbones, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain Received May 29, 1997. In Final Form: January 13, 1998

[16]H.SONTHEIMER, J.C.CRITTENDEN, R.S.SUMMER, Activated carbon for water treatment, (second ed) DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe, Germany (1988).

[17] Gürses a. Ç. Dogar , M. yalçın , M. Açıkyl Diz , r . B ayra K et S. Karaca (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *J. Hazard. Mater.*, B131, 217-228.

[18]Önal y., C. akmil - Basar et Ç. Sarici - Özde mir (2007). investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. *J. Hazard. Master.* 146,194-203.