

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

Etude comparative des paramètres physico-chimiques de
deux biomatériaux (pomme de terre et agave) application
pour la dépollution des eaux textiles.

Présenté par :

YAHIAOUI

Hafida

SIDI SAID

Kenza

Soutenu publiquement, le 10 / 10 / 2017, devant le Jury composé de :

M^{me} DERRIDJ Fazia	MCA	UMMTO - Tizi Ouzou	PRESIDENTE
M^{me} ANNANE Kahina	MCB	UMMTO - Tizi Ouzou	EXAMINATRICE 1
M^{me} BEKDA Hamida	MCB	UMMTO - Tizi Ouzou	EXAMINATEUR 2
M^{me} LEMLIKCHI Wahiba	MCA	Université - Alger 1	ENCADREUR
M^{me} AIT MEDJBER Farida	MAA	UMMTO - Tizi Ouzou	Co-ENCADREUR

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Appliquée de Génie Chimique (**LCAGC**) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, de la direction de Monsieur **H.SMAIN**, professeur à l'UMMTO à qui nous exprimons notre profonde gratitude pour nous avoir accueillies au sein de son laboratoire.

Nous tenons à remercier vivement madame **W. LEMLIKCHI**, Maître de conférences à l'UMMTO, qui a accepté de nous encadrer dans ce projet passionnant et intéressant et à qui nous exprimons notre profonde gratitude pour son suivi constant, ses conseils pour avoir dirigé la réalisation des expériences, tant pour l'esprit critique et la disponibilité. Ce fut un grand plaisir de travailler avec elle, durant la préparation de ce travail. Sans ses encouragements on ne serait jamais arrivée à ce stade de ma formation. Qu'elle reçoive l'expression de nos remerciements les plus sincères.

Toute nos gratitude et mes remerciements vont à Madame **F.DERRIJ**, Maître de conférences à l'UMMTO, qui nous a fait l'honneur de se présider ce jury.

Nous *remercions mes dames* **K.ANNANE** et **H.BEKDA**, Maitres de conférences à l'UMMTO, pour *avoir accepté d'examiner ce travail* et de participer à ce jury.

Nous remercions madame **F.AIT MEDJBER**, Maitre assistant à l'UMMTO, son aide inestimable, son compétence, son grande expérience et les conseils qu'elle nous a prodiguées et m'ont permis de conduire ce travail jusqu'à son terme.

Notre gratitude à Mme **K.BOUHADJRA** et Mr **H.GRABI**, les doctorants en chimie de l'environnement, pour leur dévouement, leur motivation, leur aide et leurs conseils assez utiles et fructueux, qui n'ont pas hésité de nous accorder le grand soutien pour la réalisation de ce travail.

Nous n'oublions pas de présenter nos remerciements à tous les enseignants de la faculté des sciences département de chimie et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DÉDICACE

JE DÉDIE CE TRAVAIL ET MA PROFONDE GRATITUDE

A MON CHER PÈRE

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A MA TRÈS CHÈRE MÈRE

Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

A MES CHÈRES SŒURS : HAKIMA ,SAMIRA ET MARWA

Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

A MES CHERS FRÈRES : ZOUHIR, HAMZA, AMIN ET HOUSSAM

Pour leur appui et leur encouragement,

A MA NIÈCE : FARAH

A TOUS LES MEMBRES DE MA FAMILLE, PETITS ET GRANDS.

A MES CHÈRES AMI (E)S.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible.

Merci d'être toujours là pour moi.

HAFIDA

Dédicace

A mon guide dans ma vie, le symbole de tendresse

Ma chère mère

A mes sœurs NASSIM, NADJET, KAHINA

A mon chère frère HACENE

A mon mari ABDERRAZAK

A ma grande mère

A mes tantes et oncles

A toutes ma famille

A toute mes amies et mes collègues le long de mes études

Je dédie ce modeste travail

KENZA

Table des Matières

Introduction.....	1
Chapitre I	
I.1. Les biosorbants	2
I.1.1. Définition.....	2
A. Pomme de terre	8
➤ I.1.2. Propriétés et compositions chimiques	2
B. Agave	3
➤ Propriétés et compositions chimiques	3
I.2. Les colorants	3
I.2.1. Définition.....	3
I.2.2. Caractéristique des colorants.....	4
I.2.3. Classification des colorants	4
• Origine naturelle	4
• Origine synthétique	5
I.2.3.1. Les colorants solubles dans l'eau	5
➤ Les colorants acides	5
I.2.3.2. Les colorants insolubles dans l'eau	5
➤ Les colorants réactifs	6
➤ Les colorants pigmentaires.....	6
I.2.4. Aspect toxicologique.....	6
a) Toxicité sur la santé humaine	6
b) Toxicité sur les milieux aquatiques	7
I.2.5. Utilisation des colorants	7
I.3. L'adsorption	7
I.3.1. Définition	7
I.4. La biosorption.....	8
I.4.1. Caractéristiques de l'adsorption	8
I.4.1.1. Adsorption non spécifique ou physisorption	8
I.4.1.2. Adsorption spécifique ou chimisorption.....	9
➤ Liaison ionique.....	9
➤ Liaison covalente.....	9

Table des Matières

➤ Liaison covalente de coordination.....	9
I.4.2. Les isothermes d'adsorption	9
➤ La forme H.....	9
➤ La forme L	9
➤ La forme S	9
➤ La forme C	10
I.4.2.1. Modèles mono-soluté à deux paramètres.....	10
➤ Modèle de Freundlich.....	10
➤ Modèle de Langmuir.....	11
Chapitre II	
II-1. Préparation et caractérisation des matériaux.....	13
II.1.1. Préparation des matériaux adsorbants.....13	
a) Séchage	
b) Broyage.....13	
c) Tamisage.....13	
II.1.2. Activation des matériaux.....	14
II.1.3 Caractérisation des matériaux sorbants	
a) Détermination des paramètres superficielles (pH _{zpc}).....	14
II.2 Préparation et caractérisation de l'adsorbat (colorant BC).....	16
a) Préparation de la solution du colorant BC.....	16
b) Caractérisation du colorant BC.....	16
➤ Détermination de λ_{max}	16
➤ Courbe d'étalonnage.....	16....
II.3.1 Description de la méthode d'analyse du polluant.....	17
II.3.2 Principe de la spectroscopie d'absorption.....	17
II.3.3 La loi de Beer Lambert.....	17
II.3.4 Etude de l'élimination du colorant BC par la méthode batch.....	18
II.3.4.1 Effet de quelques paramètres expérimentaux.....	19
a) Influence de pH de la solution.....	19
b) Influence de la concentration initiale de la solution.....	19

Table des Matières

c) Influence de la quantité initiale de l'adsorbant.....	20
d) Influence de la granulométrie.....	20
Chapitre III	
III.1 Caractérisation chimique des matériaux.....	21
III.1.1 Détermination de pH au point zéro charge pHPzc des matériaux étudiés.....	21
III.2 Etude de l'élimination d'un colorant textile (BC).....	21
III.2.1 Effet de la concentration initiale du colorant BC.....	22
III.2.2 Influence de la quantité initiale d'adsorbant	23
III.2.3 Influence de pH de la solution colorée.....	24
III.2.4 Effet de la taille des particules	24
III.2.5 Etude de la cinétique d'adsorption du BC sur les quatre matériaux.....	25
III.2.6 Etude de l'isotherme d'adsorption du BC sur quatre matériaux.....	28
Conclusion	

Nomenclature

V: volume (mL)

BC : blue cibacron

PTb : pomme de terre brute

PTa : pomme de terre activé

Agvb : agave brute

Agva : agave activé

A : Absorbance

pH_{pzc} : pH point de zéro charge

t : temps (mn)

T : temp (°C)

m : masse (g) ératore

R : rendement d'élimination des colorants (%).

R_L : facteur de séparation

q_{max} : capacité maximale d'adsorption (mg.g⁻¹)

d : diamètre (mm)

k₁ : constante de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption (mn⁻¹)

k₂ : constante de vitesse du pseudo-second-ordre de l'adsorption (g/mg.mn)

K_L : constante de Langmuir.

K_f : constante de Freundlich

1/n : l'intensité d'adsorption

n : paramètre énergétique de Freundlich

C₀ : concentration initiale du soluté (mg.L⁻¹)

C_e : concentration du colorant à équilibre (mg.L⁻¹)

C : La concentration du soluté.

I : intensité du faisceau émergent (A)

I₀ : intensité du faisceau incident (A)

ε : coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée (l.cm⁻¹.g⁻¹)

l : épaisseur de la cuve (cm).

Liste de figures

Figure I.1 : Formule développée du rouge congo.....	5
Figure I-2 : formule développé du Rouge permanent R	6
Figure I.3 : Les quatre types d'isothermes [26].....	10
Figure II .1 : Aspect brut des pelures de pomme de terre à gauche et des feuilles d'agave à droite.....	13
Figure II .2 : Aspect final des poudres pelures de pomme de terre à gauche et des feuilles d'agave à droite.....	14
Figure II.3a : Détermination du point de charge nulle des matériaux bruts.....	15
Figure II.3a' : Détermination du point de charge nulle des matériaux activés.....	15
Figure II.4 : Spectre d'absorption en UV Visible du Bleu Cibacron...	17
Figure II.5 : Courbe d'étalonnage de colorants BC.....	17
Figure II.6 : <i>photo de l'agitateur va et vient</i>	18
Figure III.1: Effet de la concentration initiale du colorant BC (V = 25mL, m= 0,05g, pH =2,2, T =25°C et t=2h).....	22
Figure III.2 : Capacité d'adsorption du BC sur les PTb et PTa à gauche et sur Agvb et Agva à droite (pH = 2,2, V=25 mL, T = 25 C°), C ₁ = 20 mg.L ⁻¹ , C ₂ = 30 mg.L ⁻¹ et t = 2h).....	23
Figure III. 3: Effet de pH sur l'adsorption du BC sur les PTb et PTa à gauche et sur Agvb et Agva à droite (m = 0,05g, V=25mL, T = 25 °C, C ₁ = 30 mg.L ⁻¹ et C ₂ =20 mg.L ⁻¹ et t = 2h).....	24
Figure III. 4: Effet de la granulométrie sur l'adsorption du BC sur les PTb et PTa à gauche et sur Agvb et Agva à droite (m = 0,05g, V=25mL, T = 25 °C, C ₁ = 30 mg.L ⁻¹ et C ₂ =20 mg.L ⁻¹ et t = 2h).....	25
Figure III. 5: <i>Cinétique d'adsorption du BC sur les PTb et PTa à gauche et sur Agvb et Agva à droite (m₁ =m' ₁= 0,05g et m₂=m' ₂=0 ,075g, V=25mL, T = 25 °C, C₁ = 30 mg.L⁻¹ et C₂=20 mg.L⁻¹)</i>	27
Figure III. 6: Isothermes d'adsorption du BC sur les PTb et PTa à gauche et sur Agvb et Agva à droite (m' ₁ =0,05g, m ₃ = 0,0375g, m' ₂ =0 ,075g, m ₄ = 0,06g, V=25mL,t= 4h, T = 25 °C, C ₁ = 30 mg.L ⁻¹ et C ₂ =20 mg.L ⁻¹).....	29

Liste des tableaux

Tableau II.1: Caractéristiques chimiques du colorant BC.....16

Tableau III.1 : Modèles des cinétiques utilisés pour l'adsorption du BC sur les matériaux étudiés.....26

Tableau III.2 : Paramètres de la cinétique d'adsorption du BC sur les quatre matériaux.....28

Tableau III.3: Différents modèles d'isotherme.....29

Tableau III.4 : Paramètres des différentes isothermes étudiées.....30

Tableau III.5 : valeurs des paramètres d'équilibre R_L pour la concentration initiales $C_0=300\text{mg/L}$ pour PT.....31

INTRODUCTION GENERALE

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques [1]. Ils ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement [2], pour les dégrader ils nécessitent des techniques physico-chimiques.

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste la technique qui est relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Tan disque Le charbon actif est le matériau le plus largement utilisé comme adsorbant en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques [3]. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante [4].

Dans cette optique, l'utilisation de plantes ou de déchets agricoles en tant qu'adsorbants présente un grand intérêt en raison de leur efficacité, leur coût accessible et leur abondance [5]. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant anionique : le bleu de cibacron, à partir des solutions aqueuses synthétiques à l'aide de deux matériaux déchets d'origine agricole : les peleurs de pomme de terre et les feuilles d'agave.

L'approche utilisée est l'étude cinétique d'équilibre de sorption de colorant testé par chaque 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 manuscrit est présenté comme suit :

- Le premier chapitre englobe une étude bibliographique sur les biosorbants, les colorants et les techniques employées pour éliminer ces colorants.
- Le deuxième décrit et définit l'origine et les propriétés physicochimiques des biosorbants utilisés dans la technique d'adsorption ainsi que le procédé de la biosorption.
- Le troisième est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions.
- En fin, 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.

I.1. Les biosorbants

I.1.1. Définition

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 hydrate 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.

Les biosorbants qui font l'objet de notre étude ont été extraits à partir de :

A. Pomme de terre

La pomme de terre (*Solanum tuberosum*), appartient à la famille des Solanacées. Elle était cultivée par les habitants des Andes Péruviennes près de 1000 ans avant J.-C., Elle est appelée "papa" en quechua.

➤ I.1.2. Propriétés et compositions chimiques

La pomme de terre contient, entre autres, l'amidon qui est un polysaccharide exploité pour ses propriétés d'épaississant et de gélifiant. Sa fécule, matière amylacée est utilisée pour de multiples utilisations industrielles : Elle entre dans la composition de certains médicaments, dans celle du rouge à lèvres ou des couches pour bébé, dans la papeterie, le textile, le contreplaqué. Traité à l'eau chaude, l'amidon est appelé empois et entre dans la confection du caoutchouc ou dans le glaçage du papier photo.

Une pomme de terre contient [7]:

- ✓ 70 à 80% d'eau
- ✓ 16 à 20% des hydrates de carbone : glucides, notamment de l'amidon
- ✓ 2 à 2.5% des protéines
- ✓ Des minéraux, en particulier de potassium
- ✓ Des vitamines : C

B. Agave

Les agaves constituent un groupe de végétaux assez homogène par leurs exigences biologiques et leur aspect. Ce sont toutes des plantes en rosettes vivant plusieurs décennies et dont la floraison unique et spectaculaire survient en fin de vie. Ils sont de dimensions moyennes à grandes et présentent des feuilles succulentes bordées de dents. Les agaves aiment le grand soleil et les sols drainants caillouteux. La plupart des espèces résistent à des gels plus ou moins sévères.

➤ Propriétés et compositions chimiques

L'agave présente un fort contenu de solides. Les fructanes représentent approximativement 70% des solides solubles, Ces composants sont de grande importance pour l'obtention des sirops.

- ✓ 67% d'humidité
- ✓ 33% de solides solubles (Cellulose 36.20%, Fructose 69.75% et Lignine 17.02%)

Le pourcentage total des sucres est formé par :

- 75 Parties de fructose (indice glycémique faible et donc approprié pour les diabétiques).
- 25 Parties de glucose.
- 5 Parties d'inuline (indice "0")

0,4% de protéines, cette quantité, bien qu'elle puisse paraître faible, est intéressante de part sa composition en acides aminés essentiels tels que : la lysine, tryptophane, histidine, phénylalanine, leucine, tyrosine, méthionine, valine et arginine. Il contient des vitamines du complexe B, niacine, thiamine, riboflavine et vitamine C. Des minéraux tels que le fer, le calcium et le phosphore [8].

I.2. Les colorants**I.2.1. Définition**

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs, cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement.

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre et à l'origine des principales

difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie de la teinte des colorants sur lesquels ils sont appliqués. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible de 380 à 750nm.

D'après Witt (1876) [9], la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps ou par la transmission ou diffusion, résulte d'une absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, la molécule colorante étant chromogène (qui génère une coloration). Plus la facilité de groupe chromophores à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense. D'autres atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont des groupes auxochromes. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule. D'une manière générale. Les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracènes, perylènes.....).

I.2.2. Caractéristique des colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 800nm). Les chromophores sont des groupes aromatiques conjugués, comportant des électrons n (non liants) ou des complexes de métaux de transition.

I.2.3. Classification des colorants

Les colorants sont classés en fonction de leurs origines [10]:

- **Origine naturelle**

a) végétale : indigo, garance, roucon, safran, orseille, cachou, curcuma,....

b) animale : cochenille, kernès, pourpre,...

c) minérale : oxyde de fer, bleu de prusse, graphite,

- **Origine synthétique**

La classification chimique des colorants se base sur la structure de leurs molécules et en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent [11]. Le composé coloré doit en outre pouvoir se fixer sur la fibre et, une fois fixé, y rester en résistant au lavage [12]. Se sont alors les propriétés tinctoriales des différents textiles qui conduisent à choisir telle ou telle classe de colorants. Ainsi, on distingue trois types de colorants :

I.2.3.1. Les colorants solubles dans l'eau

Dans cette classe de colorants, on a plusieurs sous classes comme :

➤ **Les colorants acides :**

Comme leur nom l'indique, se sont des « acides », la molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides (SO_3H et COOH) [11]. Leur nature acide explique leur affinité pour les fonctions basiques des fibres, comme les polyamides [10]. Comme élément représentatif de cette famille de colorants, on peut citer le rouge congo [11].

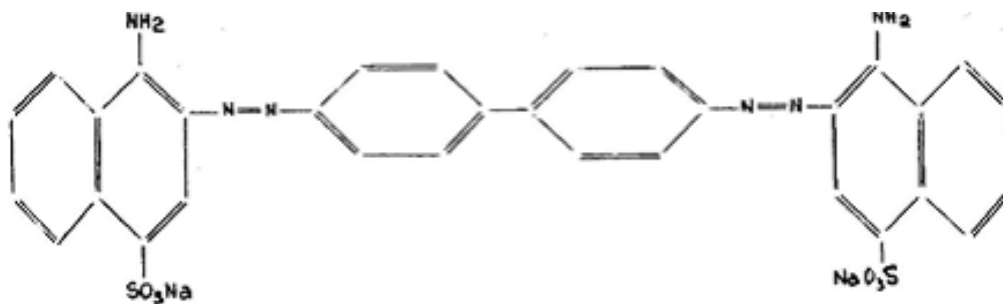


Figure I.1 : Formule développée du rouge congo

I.2.3.2. Les colorants insolubles dans l'eau

Dans le but d'effectuer la teinture sur les fibres d'acétates de cellulose, il a donc fallu essayer des colorants solubles dans des milieux autres que l'eau, car la molécule d'acétate est assez hydrophobe [11].

➤ **Les colorants réactifs**

C'est la plus récente classe de colorants. Elle résulte de la découverte de produits intermédiaires obtenus au cours de la synthèse de certains colorants, susceptibles de former des combinaisons stables avec la cellulose et pouvant être utilisés comme matières colorantes. C'est le fait de réagir avec la matière constituée de la fibre qui les a fait nommer « colorants réactifs » [10].

➤ **Les colorants pigmentaires**

Ce sont des composés insolubles dans tous les solvants usuels. A la différence des produits précédents, ils ne sont plus absorbés sur les fibres, mais en quelques sortes appliqués sur leur surface. La liaison pigment-fibre est réalisée au moyen d'un liant approprié, par exemple : une résine synthétique. Ces pigments peuvent également être dispersés au sein de la masse filable (par exemple un collodion d'acétate). La coloration qui est en somme intégrée dans la fibre, est particulièrement solide [11]. Le rouge permanent R est un exemple de tels colorants [12], dont la structure est la suivante :

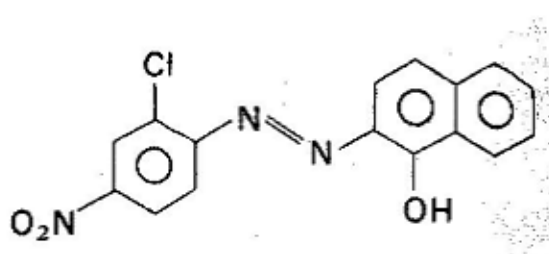


Figure I-2 : formule développée du Rouge permanent R [12]

I.2.4. Aspect toxicologique

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

a) Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humains ont été développés [13]. En effet, des chercheurs [14] ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau.

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [14]. En 1913 pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre les productions ouvrières allemandes [15].

Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme, ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [16]. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [14].

b) 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 [17]. La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [18]. Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO₅ et la DCO, diminuant la capacité de ré aération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [19].

I.2.5. Utilisation des colorants

Pour estimer l'importance de matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'application suivants :

- ✓ Textiles 60%
- ✓ Papier 10%
- ✓ Matières plastiques et élastomères 10%
- ✓ Cuirs et fourrures 3%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, les bois et la photographie [20].

I.3. L'adsorption

I.3.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension.

L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques [21].

I.4. La biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants (biosorbant), tels que les dérivés de déchets agricoles.

I.4.1. Caractéristiques de l'adsorption

Selon les liaisons chimiques mises en jeu deux types d'adsorptions peuvent être distingués : l'adsorption non spécifique et l'adsorption spécifique.

I.4.1.1. Adsorption non spécifique ou physisorption

L'adsorption non spécifique, également appelée physisorption [22, 23], peut être subdivisée en deux phénomènes:

1. La complexation surfacique de sphère externe.
2. L'adsorption physique non spécifique.

L'adsorption non spécifique résulte des forces électrostatiques entre atomes portant des charges de signes différents. L'énergie de liaison est alors relativement faible. Par conséquent, les éléments métalliques adsorbés sont facilement mobilisables en cas de changements physicochimiques du milieu.

L'augmentation de la force ionique, c'est-à-dire l'augmentation de la concentration en ions dans la solution, favorise l'adsorption non spécifique. Ce mécanisme dépend du pH, qui régule la valeur et la densité des charges de surface, détermine l'activité des protons, puisqu'ils réagissent avec les sites de surface et peuvent entrer en compétition avec les cations métalliques pour accéder aux sites de surface et conditionne la spéciation des métaux en solution.

I.4.1.2. Adsorption spécifique ou chimisorption

Contrairement à l'adsorption non spécifique, l'adsorption spécifique fait intervenir une liaison chimique forte, sans molécule d'eau interposée entre le groupement fonctionnel et la surface de l'ion adsorbé. Les éléments métalliques chimisorbés seront ainsi beaucoup moins susceptibles d'être mobilisés, d'où le complexe de sphère interne. Trois types de liaison chimique sont à l'origine de la spécificité de la chimisorption entre l'ion et la matrice:

- **Liaison ionique:** un transfert d'électrons s'opère entre les atomes; l'attraction électrostatique de ces ions de charges opposées assure la liaison du composé.
- **Liaison covalente:** avec partage plus ou moins égal d'électrons.
- **Liaison covalente de coordination:** les électrons partagés proviennent d'un seul des atomes partenaires.

L'adsorption spécifique est fortement dépendante du pH et est reliée à l'hydrolyse des ions métalliques.

I.4.2. Les isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs, dont Giles et Coll. [24], ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leurs formes et sur leurs pentes initiales (Figure I.3). Les revues de Hinz [25] et de Limousin [26], présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification, en distinguant les formes d'isothermes suivantes:

- la forme H, dite de « haute affinité », la forme L, dite de « Langmuir », la forme C, dite de « partition constante » et la forme S, dite « sigmoïdale ».

➤ La forme H

Est un cas particulier de la forme L, où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.

➤ La forme L

Correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

Les formes L et H sont les plus courantes, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

➤ La forme S

Présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

➤ **La forme C**

Est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.

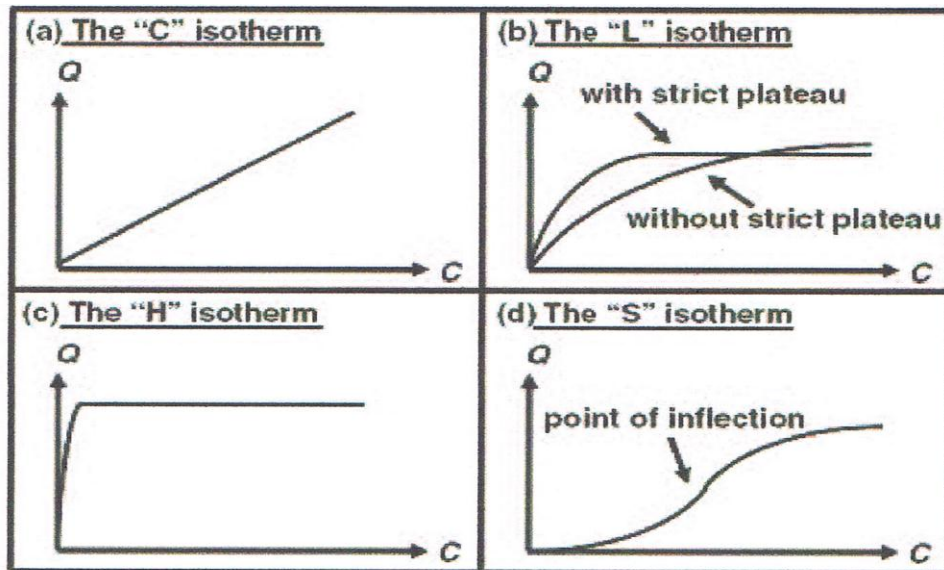


Figure I.3 : Les quatre types d'isothermes [26]

I.4.2.1. Modèles mono-soluté à deux paramètres

➤ **Modèle de Freundlich**

Le modèle simple et empirique de Freundlich (1909) est le plus communément utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, notamment ceux de l'adsorption multicouche avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées.

$$q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (\text{III.1})$$

La forme la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\log q_e = \log K_f + n \log C_e \quad (\text{III.2})$$

K_f est une constante relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimé en mg.L^{-1} et q_e en mg.g^{-1} , l'unité de K_f est en $\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$. La constante « n » (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0.1 < n < 0.5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des

valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante n_f est très souvent remplacé par $1/n$ ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

➤ Modèle de Langmuir

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir (1918) et dont les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre K^0 qui est le rapport :

$$\frac{|\text{complexes}|_{\text{éq}}}{|\text{Sites libres}|_{\text{éq}} * |\text{Soluté}|_{\text{éq}}}$$

En remplaçant les activités par des concentrations et K^0 par K_L , l'équation devient :

$$K_L = \frac{q_e}{c_e \cdot (q_m - q_e)}$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L \cdot c_e}{1 + K_L \cdot c_e} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

K_L : Constante d'équilibre de Langmuir.

θ : Taux de recouvrement de la surface.

Des développements de l'équation (III.2) ont conduit à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, les deux suivantes sont très couramment utilisées :

$$\text{Langmuir I} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot c_e \cdot q_m} \quad (\text{III.3})$$

$$\text{Langmuir II} \quad \frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{c_e}{q_m} \quad (\text{III.4})$$

Quand q_e et q_m sont exprimées en mg.g^{-1} et C_e en mg.L^{-1} , la constante K_L est exprimée en L.mg^{-1} . Il faut noter que K_L est souvent appelée b ou encore L et que certains auteurs ont défini le rapport R_L (III.5) suivant:

$$R_L = \frac{1}{1+K_L.C_0} \quad (\text{III.5})$$

R_L est une grandeur sans unité qui indique si l'adsorption est d'autant plus favorable quand R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable quand R_L tend vers un ($R_L \rightarrow 1$) [26, 27].

II.1. Préparation et caractérisation des matériaux

II.1.1. Préparation des matériaux adsorbants

Les adsorbants utilisés dans la réalisation de ce travail sont issus de la nature. Les feuilles d'agave (de la région de tizi ouzou) et les éplucheurs de pomme de terre (de la région de bouira), ont subis plusieurs traitements avant leur utilisation. La préparation des adsorbants comporte 4 étapes physiques qui sont: le séchage, le broyage, le lavage et finalement le tamisage.

a) Séchage

Les feuilles d'agave ainsi que les pelures de pomme de terre sont découpés en petits morceaux afin de faciliter leur séchage au moyen de l'énergie solaire. Pour avoir un taux d'humidité très faible, les matériaux sont placés ensuite dans une étuve portée à 50°C pendant quelques jours. L'aspect brut des deux substances végétales étudiées est donné sur la figure II.1



Figure II .1 : Aspect brut des pelures de pomme de terre à gauche et des feuilles d'agave à droite

b) Broyage

Après séchage, les matériaux sont broyés à l'aide d'un moulin à café afin d'obtenir une poudre homogène donnant des grains de petites tailles, généralement inférieure à 1mm. Cette poudre est rincée avec de l'eau distillée puis agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24 h à une vitesse de 300 tr/min avec un rapport solide(g) /liquide(L) égale à 5/1. Cette opération a permis l'élimination des résidus du broyage.

c) Tamisage

Les tailles des particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles correspond à un

diamètre inférieur ou égal à 1 mm. La figure II.2 représente l'aspect final des poudres d'adsorbants employés dans ce travail.

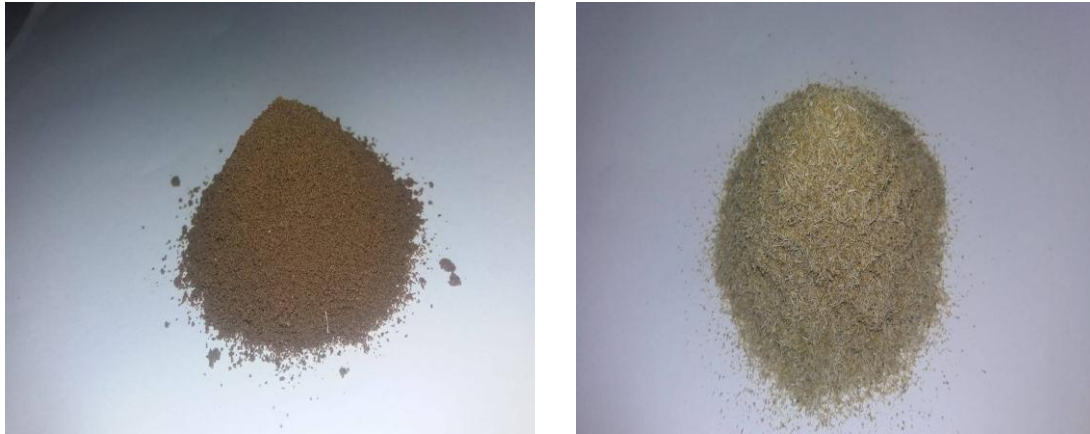


Figure II .2 : Aspect final des poudres pelures de pomme de terre à gauche et des feuilles d'agave à droite

II.1.2. Activation des matériaux

Des masses $m_{(PT)} = m_{(Agv)} = 25\text{g}$ sont imprégnées dans deux bechers de volumes $V = 250\text{ml}$ contenant une solution d'acide phosphorique ($C_{(H_3PO_4)} = 1\text{M}$) avec un rapport d'imprégnation solide/ solide = 1/1 pour les deux matériaux . Le temps de contact est fixé à 18h et la température du milieu égale à 25°C .

Après ce traitement chimique, les deux matériaux ont été lavés avec de l'eau distillée chaude (70°C) pour enlever l'excès d'acide phosphorique jusqu'à l'obtention d'un pH voisin de 7. Les produits obtenus sont séchés à une température modérée entre 50 et 60°C , jusqu'à un poids constant, prêt à être utilisé comme adsorbant.

II.1.3 Caractérisation des matériaux sorbants

a) Détermination des paramètres superficielles (pH_{pzc})

Le point zéro charge pH_{PZC} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. La surface du matériau est chargée négativement à pH supérieur à pH_{pzc} et positivement à pH inférieur à pH_{pzc} .

Nous avons utilisé la méthode décrite par Ferro- Garcia et al et Sontheimer et al [27, 28] pour déterminer le pH_{PZC} des deux substances végétales étudiées à leurs états brut et activé. Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N) à une solution de NaCl (0,01 M) de volume 50 ml. Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,05 g d'échantillon de matériau à caractérisé. L'ensemble est laissé sous

agitation pendant 24 heures dans une cellule thermostatée maintenue à 25 °C. Le pH final est mesuré à la fin de l'expérience.

L'évolution du pH final en fonction du pH initial, pour les quatre matériaux étudiés, est représentée sur les figures II.3a et II.3a'. Le point d'intersection entre la courbe $pH_f = f(pH_i)$ et la bissectrice correspond au pH_{PZC} .

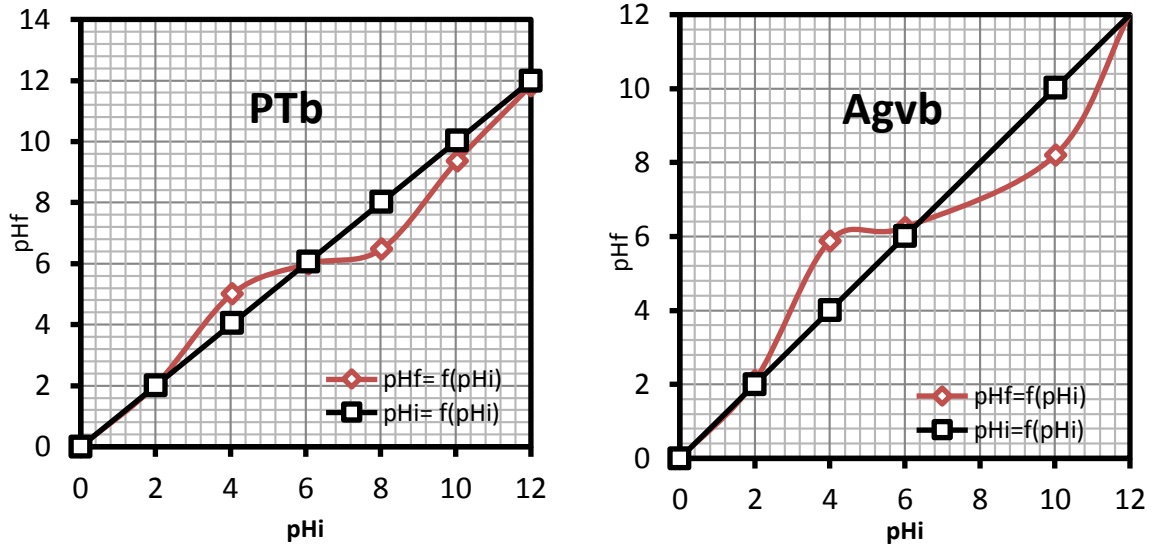


Figure II.3a : Détermination du point de charge nulle des matériaux

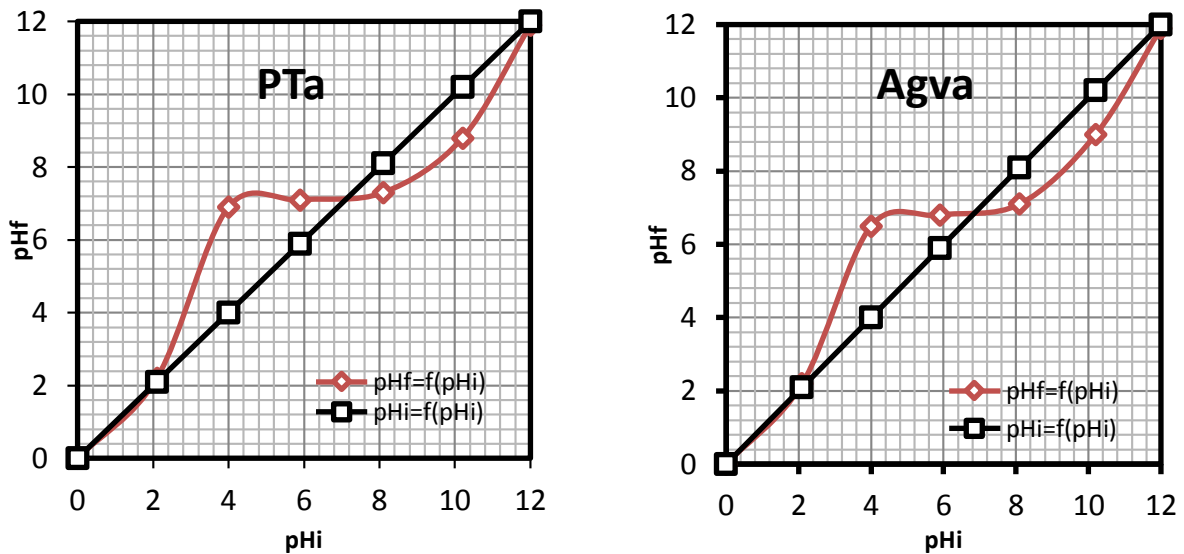
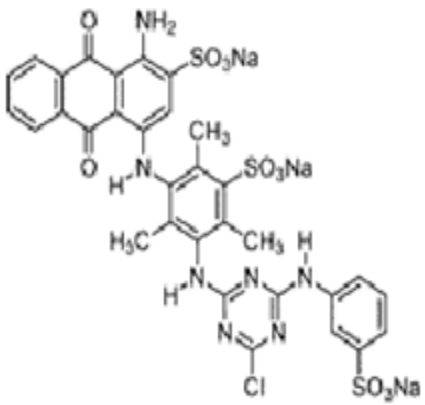


Figure II.3a' : Détermination du point de charge nulle des matériaux activés

II.2 Préparation et caractérisation de l'adsorbat (colorant BC)

Le colorant utilisé dans cette étude est un colorant textile, récupéré de l'industrie de Draa Ben Khedda (wilaya de tizi ousou), il est nommé Bleu Cibacron P3R, son abréviation est BC. C'est un colorant réactif anionique, il contient des groupements sulfonates ($-\text{SO}_3^-$, Na^+). Sa dénomination selon le Color Index (CI) est « reactive blue 49 ». Sa structure est représentée sur le Tableau II.1.

Tableau II.1: Caractéristiques chimiques du colorant BC

Nom chimique	Abréviation	Structure	classe
<i>Bleu cibacron</i> <i>P 3R</i>	BC		Réactif

a) Préparation de la solution du colorant BC

Une solution mère en colorant BC est préparée en dissolvant 1g du colorant BC dans une fiole d'un litre d'eau distillée. Des solutions filles à différentes concentrations ont été préparées par dilution de cette solution mère.

b) Caractérisation du colorant BC

➤ **Détermination de λ_{max}** : la longueur d'onde maximale du colorant BC (figure II.4) a été déterminée par un balayage spectral entre 400-800nm d'une solution de concentration 30 mg/L de ce colorant. Le spectre ci-dessous montre bien la longueur d'onde maximale d'absorption à 625nm.

➤ **Courbe d'étalonnage** : Pour calculer la concentration du colorant BC restante après adsorption, on utilise les courbes d'étalonnages, on commence par établir une droite

d'étalonnage ($A = f(C)$) à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser. La figure II.5 représente la courbe d'étalonnage du colorant BC.

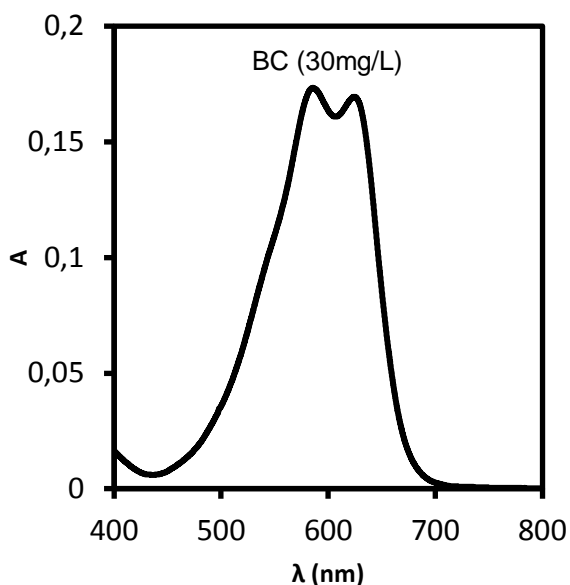


Figure II.4 : Spectre d'absorption en UV Visible du Bleu Cibacron

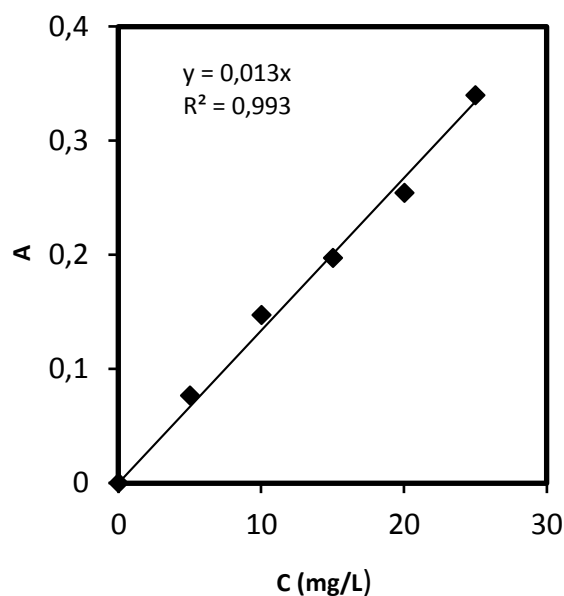


Figure II.5 : Courbe d'étalonnage de colorants BC

II.3.1 Description de la méthode d'analyse du polluant

Une méthode d'analyse a été considérée dans ce travail. La détermination de la concentration résiduelle du bleu turquoise (BT) est effectuée par le spectrophotomètre UV visible de type SHIMADZU UV- 160A.

II.3.2 Principe de la spectroscopie d'absorption

Un échantillon de la substance à examiner est exposé à un rayon de lumière à une longueur d'onde bien déterminée ou variable, qui est absorbé.

II.3.3 La loi de Beer Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique suit la loi de Beer Lambert qui s'exprime comme suit:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (\text{III.1})$$

Avec:

A : absorbance ;

I : intensité du faisceau émergent (A) ;

I_0 : intensité du faisceau incident (A) ;

ε : coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($\text{l.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$) ;

C : concentration massique du composé dosé (g/l) ;

l : épaisseur de la cuve (cm).

II.3.4 Etude de l'élimination du colorant BC par la méthode batch

L'adsorption a été étudiée afin de déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents paramètres, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués [29], L'adsorption du colorant BC sur le biosorbant étudié a été effectuée en « batch ». 0,05g pour pomme de terre 0,075mg pour agave (brute) , $PT_a=0,0375\text{g}$ et $AGV_a=0,06\text{g}$ les d'adsorbants sont mis en suspension dans des solutions de BC ($V=25\text{ml}$) de concentration initiale $C_0=30\text{mg.L}^{-1}$ pour pomme de terre et $C_0=20\text{ mg.L}^{-1}$ pour l'agave. Le pH des solutions a été ajusté ($\text{pH}= 2,2$), en utilisant une solution d'acide chlorhydrique (2M).

La série des flacons fermés est disposée sur un agitateur va et vient multipostes (12 postes) à température ambiante (figure II.6). Une agitation vigoureuse permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution.



Figure II.6 : photo de l'agitateur va et vient

Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés, et sont séparés par filtration en utilisant un papier filtre. L'analyse de la concentration de colorant initiale ou résiduelle est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible. La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit :

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t) * V}{M} \quad (III.2)$$

Où :

q_{ads} : la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

V : le volume de la solution en (ml).

C_0 et C_t : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg/l).

M : la masse de l'adsorbant en (g).

On peut également quantifier la quantité adsorbée par R, c'est rendement d'élimination des colorants. Il est défini par:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (III.3)$$

III.4.1 Effet de quelques paramètres expérimentaux

a) Influence de pH de la solution

Pour étudier l'effet de pH sur l'adsorption du colorant BC sur les deux matériaux bruts, nous avons menées une série d'expériences à différents pH comprise entre 2,2 et 12. Des masses $m_1 = m_2 = 0,05g$ des deux adsorbants sont mélangées avec des solutions $C_1 = 30mg/L$ et $C_2 = 20mg/L$ pour les systèmes PTb et Agvb respectivement. Le volume de la solution colorée est pris égal à 25mL dans les deux cas. le pH initial, des solutions de colorant BC, est ajusté avec une solution de HCl (2M) ou de NaOH (1M). Le temps d'agitation est fixé à 2heures à température ambiante.

b) Influence de la concentration initiale de la solution

L'effet de la concentration initiale en colorant a été étudié en agitant des masses $m_1 = m_2 = 0,05g$ des deux adsorbants avec 25mL de la solution de colorant à pH égal à 2,2 et à température ambiante pendant 2heures. Les concentrations choisies sont : 10, 20, 30, 50,75 et 100mg.L⁻¹.

c) Influence de la quantité initiale de l'adsorbant

L'effet de la masse initiale de l'adsorbant a été étudié à pH initial de la solution (pH= 2,2) et à une température ambiante. La concentration de la solution choisie pour le système PTb/BC est $C_1= 30\text{mg.L}^{-1}$ et celle choisie pour le système Agvb/BC est $C_2= 20\text{mg.L}^{-1}$. Les masses d'adsorbant utilisées varient de 0,01 à 0,3g.

D) Influence de la granulométrie

L'effet de la granulométrie a été étudié pour les mêmes conditions que précédent : $m_1= m_2= 0,05\text{g}$ pour les deux adsorbants, $C_1= 30\text{mg.L}^{-1}$, $C_2= 20\text{mg.L}^{-1}$, pH = 2,2 et le temps d'agitation est fixé à 2 heures. Les diamètres étudiés varient de 0,1 à 0,6mm.

Avant d'étudier l'interaction colorant adsorbant, un travail a été mené afin d'étudier les caractéristiques physicochimiques des adsorbants employés dans notre étude (pelures de pomme de terre et feuilles d'agave noté respectivement PT et Agv). Nous présentons dans cette partie les résultats de la caractérisation de ces adsorbants ainsi que les facteurs influençant l'adsorption d'un colorant textile BC sur ces derniers.

III.1 Caractérisation chimique des matériaux

III.1.1 Détermination de pH au point zéro charge pH_{pzc} des matériaux étudiés

Pour connaître le pH idéal de l'adsorption d'un colorant sur un adsorbant, il est très important de déterminer d'abord le pH de point de charges nulles (pH_{pzc}) de cet adsorbant. Lorsqu'une masse de ce dernier est mise en contact avec une solution de colorant ayant un pH inférieur au pH_{pzc} , la charge extérieure de l'adsorbant devient positive, au-dessus de pH_{pzc} cette charge extérieure est négative [31].

Les figures II.3a et II.3b (chapitre II), montrent les graphes de la dérivée du pH des résidus de l'agriculture (PT) et celle des feuilles d'agave (Agv) à partir duquel le pH_{pzc} est déduit. Le pH avec lequel la charge de la surface pleine est zéro est mentionné comme le point de charges nulles (pH_{pzc}), les valeurs des pH_{pzc} des deux adsorbants étudiés sont égales respectivement à 6 et à 6,2 pour PT et Agv. Cela signifie que les pelures de pomme de terre sont chargés positivement pour des valeurs de $pH < 6$ et sont chargés négativement pour des valeurs de pH supérieures à son pH_{pzc} ($pH = 6$). Tandis que, l'agave présente un excès de proton pour des valeurs de $pH < 6,2$ et un déficit en protons pour des valeurs de pH supérieures à 6,2. Pour les matériaux activés, on remarque une légère augmentation des valeurs des pH_{pzc} , il passe de 6 pour les PT à 7,2 pour les PTa et il passe de 6,2 pour l'Agv à 6,8 pour l'Agva.

III.2 Etude de l'élimination d'un colorant textile (BC)

Dans cette partie nous abordons l'efficacité des quatre adsorbants (PTb et PTa) ainsi que (Agvb et Agva) pour épurer la solution aqueuse contenant le colorant bleu cibacron (BC). Dans un premier temps, nous allons étudier l'efficacité des deux adsorbants à leur état brut, ensuite nous allons essayer d'améliorer leurs pouvoirs adsorbants par une activation chimique par l'acide phosphorique à 1M.

III.2.1 Effet de la concentration initiale du colorant BC

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité de rétention du support solide puisqu'elle est considérée comme un échange de force motrice entre toutes réactions chimiques. Dans le but d'étudier son effet, des concentrations différentes allant de 10 à 100mg.L⁻¹ ont été étudiées. Comme il a été montré sur la (Figure III.1), on constate que les quantités adsorbées sont directement proportionnelles à l'augmentation de la concentration initiale du colorant BC. Les meilleurs rendements d'élimination du colorant BC sont observés pour une concentration de 30mg.L⁻¹ pour les PTb (R= 99,76 %), et pour une concentration de 20mg.L⁻¹ pour l'Agvb (91,26%). Par ailleurs, pour des concentrations plus élevées (20 à 100mg.L⁻¹), les rendements d'élimination du colorant BC par les deux matériaux décroissent. Cela pourrait être traduit par une grande compétition des molécules d'adsorbât vers les sites d'adsorption pour les concentrations élevées contrairement aux concentrations faibles ,ce qui conduit alors à une adsorption favorisée [32, 33].

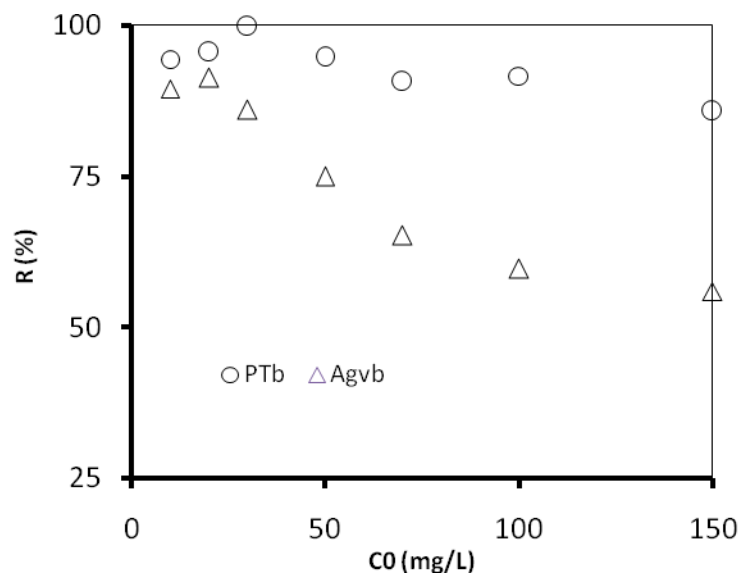


Figure III.1: Effet de la concentration initiale du colorant BC
(V = 25mL, m= 0,05g, pH =2,2, T =25°C et t=2h)

III.2.2 Influence de la quantité initiale d'adsorbant

Pour étudier l'influence de la quantité initiale des matériaux bruts PTb et Agvb sur l'adsorption du colorant BC, on a choisi un volume $V= 25\text{mL}$ employé pour les deux systèmes, une concentration $C_1= 30\text{mg.L}^{-1}$ utilisée pour le système PTb/BC et une concentration $C_2= 20\text{mg.L}^{-1}$ utilisée pour le système Agvb/BC. Le pH de la solution est égale à 2,2 pour une température avoisinant 25°C , le temps de contact est fixé à 120 min. Les solutions colorées sont filtrées après 24h de décantation. Les quantités d'adsorbant choisies pour les adsorbants bruts, varient de 0,0125 à 0,3g, et celles choisies pour les adsorbants activés chimiquement varient de 0,0125 à 0,1g. Les résultats sont représentés sur les figures III.2.

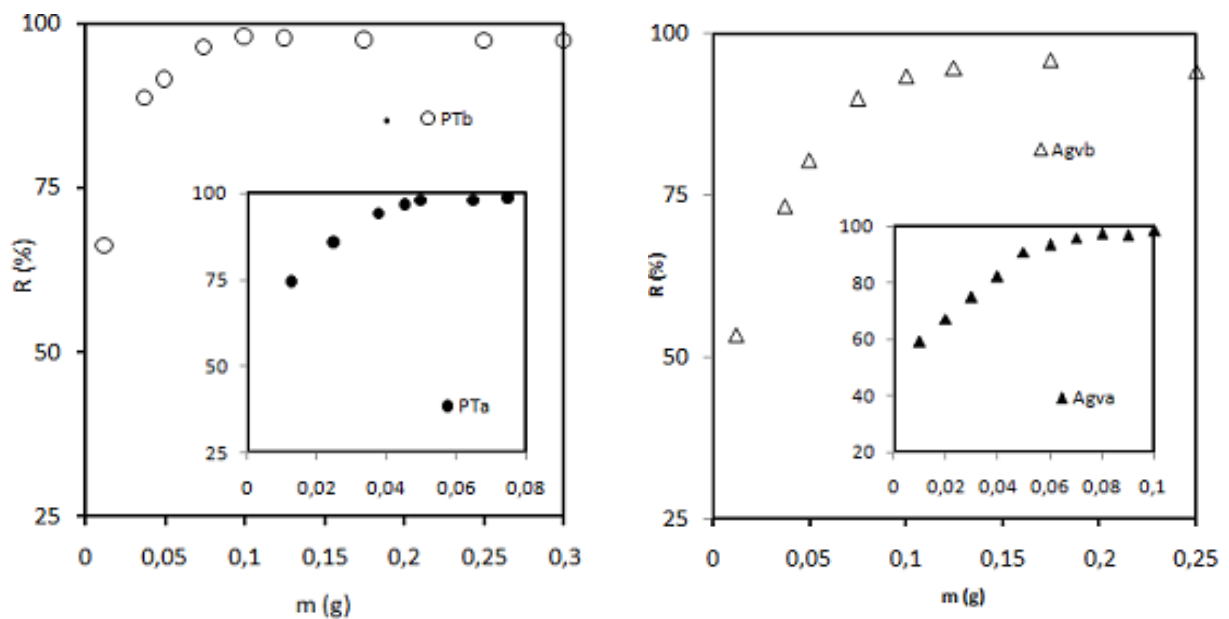


Figure III.2 : Capacité d'adsorption du BC sur les PTb et PTa à gauche et sur Agvb et Agva à droite (pH = 2,2, V=25 mL, T = 25 C°), $C_1 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_2 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ et t = 2h)

A partir des figures ci-dessus on observe une augmentation du pourcentage d'élimination du colorant par les PTb et Agvb lorsque la masse de l'adsorbant augmente, il passe de $R=66,10\%$ ($m_1=0,0125\text{g}$) à $R= 91,43\%$ ($m'_1= 0,05\text{g}$) pour la PTb et il passe de $R= 53,53\%$ ($m_2= 0,0125\text{g}$) à $R= 90\%$ ($m'_2= 0,075\text{g}$) pour l'Agvb. L'équilibre est atteint à une masse de PTb égale à m'_1 et une masse d'Agvb égale à m'_2 . Cependant, ces masses sont choisies comme masses optimales pour les matériaux bruts.

Pour les matériaux activés chimiquement, on aperçoit que l'équilibre a eu lieu pour des masses inférieures à m'_1 et à m'_2 avec des rendements légèrement élevés $R= 94,25\%$ ($m_3=$

0,0375g) pour la PTa et $R = 93,30\%$ ($m_4 = 0,06g$) pour l'Agva. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites d'adsorption disponibles [34], par conséquent l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé.

III.2.3 Influence de pH de la solution colorée

Le pH joue un rôle très important sur la capacité d'adsorption. Pour un pH acide ($pH = 2,2$), nous avons obtenu des valeurs maximales des rendements d'adsorption du colorant BC sur les quatre matériaux étudiés ($R = 84,30\%$) pour PTb et ($R = 97,11\%$) pour PTa, ($R = 77,12\%$) pour Agvb et ($R = 95,25\%$) pour Agva (Figure III.3). A des valeurs de pH inférieurs à pH_{pzc} , les surfaces des adsorbants sont chargées positivement. Cependant, les molécules du colorant BC (colorant anionique) sont adsorbées grâce aux interactions électrostatiques avec la charge positive de l'adsorbant dans le domaine de pH acide.

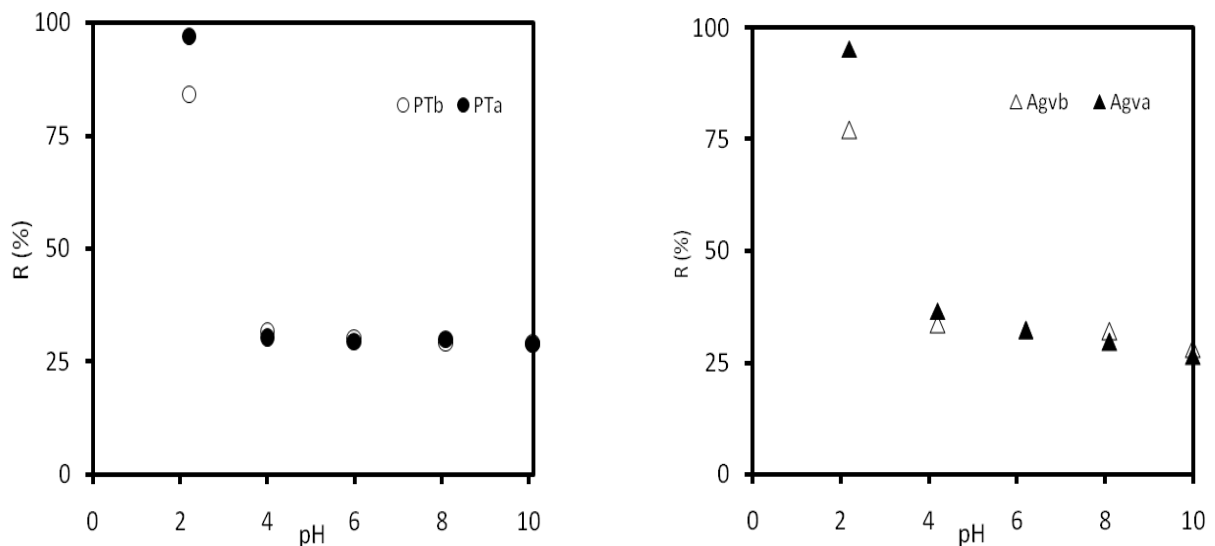


Figure III. 3: Effet de pH sur l'adsorption du BC sur les PTb et PTa à gauche et sur Agvb et Agva à droite ($m = 0,05g$, $V=25mL$, $T = 25 ^\circ C$, $C_1 = 30 mg.L^{-1}$ et $C_2=20 mg.L^{-1}$ et $t = 2h$)

III.2.4 Effet de la taille des particules

Les résultats de l'influence de la taille des particules pour les conditions optimales ont montré que l'augmentation du rendement d'adsorption du BC sur les quatre matériaux varie en fonction de la diminution de la taille des particules. Pour la PTb, le rendement passe de ($R = 94,76\%$, $d=0,1mm$) à ($R = 79,3$, $d= 0,5mm$) pour l'Agvb, le rendement d'élimination du même colorant passe de ($R = 94,88\%$, $d=0,125mm$) à ($R = 81\%$, $d=0,5mm$). Une légère augmentation

des rendements d'élimination de ce colorant est observée pour les matériaux activés chimiquement (figure III.4). Ce résultat pourrait être expliqué par le fait que la surface spécifique est d'autant plus grande que les particules sont plus petites et que l'accès dans leurs pores sera plus facilité [35].

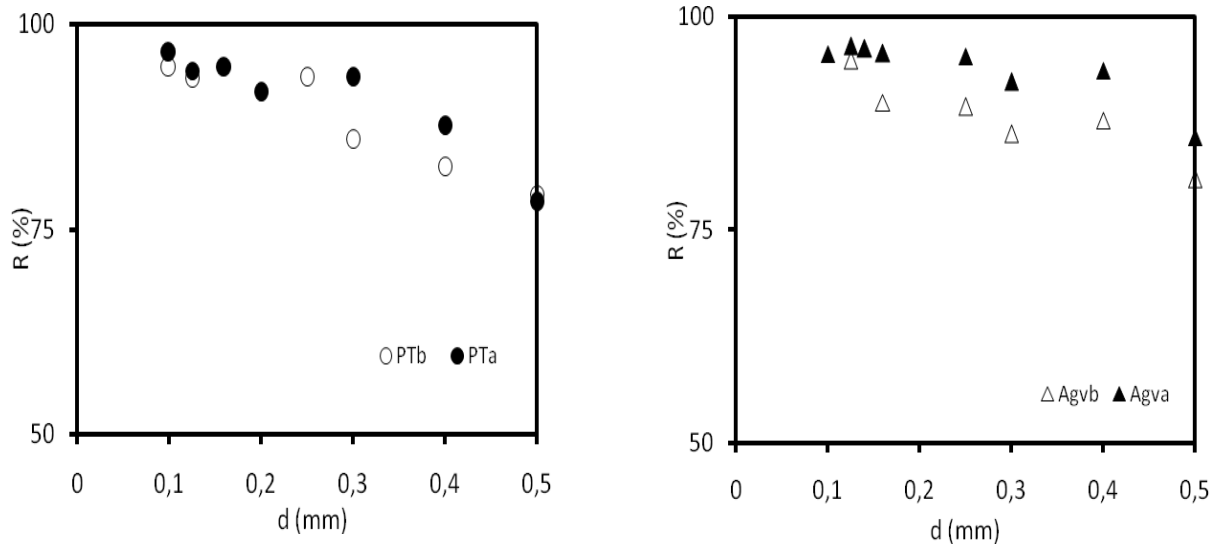


Figure III. 4: Effet de la granulométrie sur l'adsorption du BC sur les PTb et PTa à gauche et sur Agvb et Agva à droite ($m = 0,05\text{g}$, $V=25\text{mL}$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $C_1 = 30\text{ mg.L}^{-1}$ et $C_2=20\text{ mg.L}^{-1}$ et $t = 2\text{h}$)

III.2.5 Etude de la cinétique d'adsorption du BC sur les quatre matériaux

L'étude de l'adsorption du colorant BC implique la détermination du temps de contact qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le colorant. Les expériences sont effectuées en agitant une masse $m_1=m'_1= 0,05\text{ g}$ de PTb et PTa avec 25mL de la solution du colorant BT ($C_1 = 30\text{ mg.L}^{-1}$) et une masse $m_2=m'_2= 0,075\text{g}$ d'Agvb et d'Agva avec 25mL de la solution du colorant BC ($C_2 = 20\text{ mg.L}^{-1}$) à différentes périodes de temps de contact (1 – 180 mn). Deux modèles de la cinétique d'adsorption du BC sur les quatre matériaux ont été étudiés : le modèle de pseudo premier ordre et celui de pseudo second ordre. Les formes linéaires et non linéaires de ces modèles sont données dans le (Tableau III.1).

Tableau III.1 : Modèles des cinétiques utilisés pour l'adsorption du BC sur les matériaux étudiés

Modèle	Non linéaire	Linéaire	Références
Pseudo premier ordre	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303}t$	[36]
Pseudo second ordre	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$	[37]

Le temps d'équilibre de l'adsorption du BC par les PTb et PTa est estimé égal à 2h (déterminé préalablement) : l'adsorption est rapide pendant les 5 premières minutes du contact et le rendement d'adsorption est très élevé ($R \cong 50\%$) ; après ce temps court, nous remarquons une amélioration non significative du rendement d'adsorption pour 180mn de contact, le rendement passe de ($R=47,64\%$, $t=5mn$) à ($R=83,66\%$, $t=180mn$) pour PTb et passe de ($R=49,35\%$, $t=5mn$) à ($R=92,09\%$, $t=180mn$) pour PTa, le temps d'équilibre est estimé à 105mn. Pour le deuxième système, on aperçoit la même chose ($R \cong 50\%$) pour les deux matériaux (Agvb et Agva) à 5mn de contact. Après ce temps, le rendement passe de ($R=41,34\%$, $t=5mn$) à ($R=71,92\%$, $t=180mn$) pour Agvb et passe de ($R=49,11\%$, $t=5mn$) à ($R=89,5\%$, $t=180mn$) pour Agva, le temps d'équilibre est estimé à 90mn.

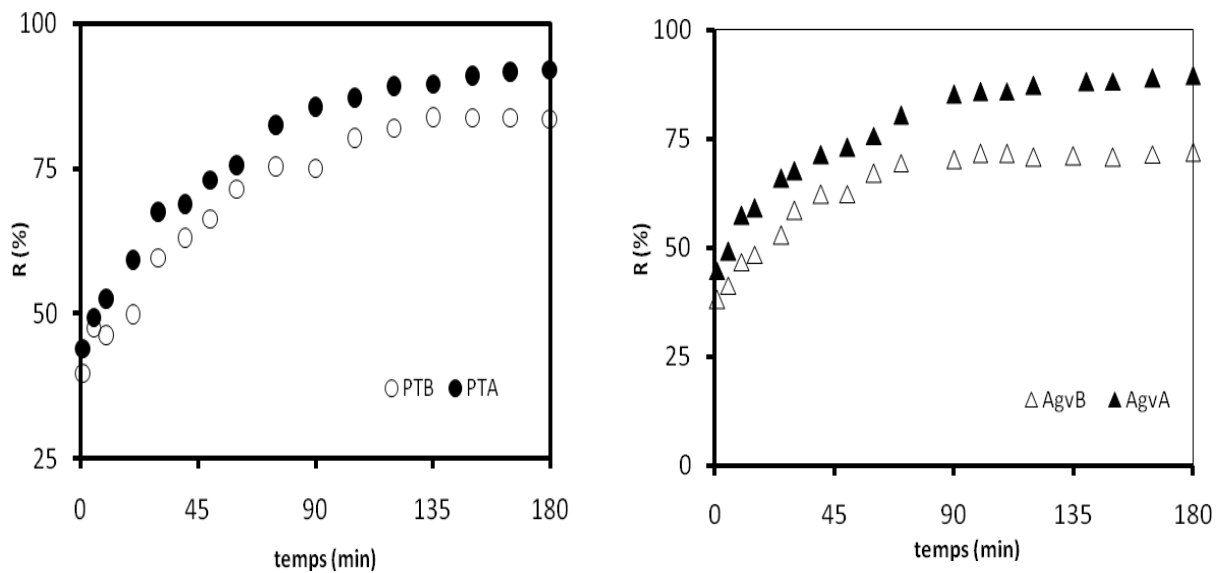


Figure III. 5: Cinétique d'adsorption du BC sur les PTb et PTa à gauche et sur Agvb et Agva à droite ($m_1 = m'_1 = 0,05g$ et $m_2 = m'_2 = 0,075g$, $V = 25mL$, $T = 25\text{ }^\circ C$, $C_1 = 30\text{ }mg.L^{-1}$ et $C_2 = 20\text{ }mg.L^{-1}$)

Ce temps d'équilibre court est très important pour développer un matériau bio adsorbant pour la technologie de traitement des eaux [38].

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation (R^2). Plus ce facteur est élevé, plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [39]. Le modèle pseudo second ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du BC sur les quatre matériaux avec un facteur de corrélation $R^2 = 0,99$ pour les quatre systèmes étudiés. Nous constatons aussi que les quantités adsorbées, calculées par le modèle pseudo-second ordre, sont égales, respectivement aux systèmes PTb/BC, PTA/BC, Agvb/BC et Agva/BC, à $q_e^{cal} = 13,30\text{ }mg.g^{-1}$, $q_e^{cal} = 14,45\text{ }mg.g^{-1}$, $q_e^{cal} = 05,00\text{ }mg.g^{-1}$ et $q_e^{cal} = 06,25\text{ }mg.g^{-1}$, ces valeurs sont proches de celles calculées expérimentalement, voir tableau III.2.

Tableau III.2 : Paramètres de la cinétique d'adsorption du BC sur les quatre matériaux

Modèle/échantillon	Paramètres			q_e^{exp} (mg.g ⁻¹)
Pseudo premier ordre	K_1 (mn ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R^2	
PTb	0,014	6,75	0,96	/
PTa	0,015	7,17	0,98	
Agvb	0,015	1,72	0,86	
Agva	0,014	3,60	0,97	
Pseudo second ordre	K_2 (g.mg ⁻¹ .mn ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R^2	q_e^{exp} (mg.g ⁻¹)
PTb	0,007	13,30	0,99	12,55
PTa	0,007	14,45	0,99	13,81
Agvb	0,002	05,00	0,99	05,61
Agva	0,015	06,25	0,99	05,96

III.2.6 Etude de l'isotherme d'adsorption du BC sur quatre matériaux

Afin d'étudier le pouvoir adsorbant de nos systèmes, nous avons appliqué deux modèles différents : Langmuir et Freundlich [40, 41]. L'isotherme d'adsorption a été étudiée pour des concentrations en colorant BC allant de 10 à 300mg.L⁻¹. Les conditions optimales sont choisies lors de la réalisation de cette étude, ($m_1= 0,05\text{g}$, $C_1= 30\text{mg.L}^{-1}$ pour PTb), ($m_2=0,075\text{g}$, $C_2= 20\text{mg.L}^{-1}$) pour Agvb, ($m_3= 0,0375\text{g}$, $C_1= 30\text{mg.L}^{-1}$) pour PTa et ($m_4= 0,06\text{g}$, $C_2= 20\text{mg.L}^{-1}$) pour Agva. Le pH est fixé à 2,2 et le temps d'agitation égale à 4h avec 24h de décantation. Les résultats sont illustrés par la figure III.6. Les formes linéaires et non linéaires des deux modèles sont représentées sur le (Tableau III.3) et les paramètres des deux isothermes Langmuir et Freundlich sont donnés sur le (Tableau III.4).

Tableau III.3: Différents modèles d'isotherme

Modèle de l'isotherme	non Linéaire	linéaire
Langmuir Type I	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}K_L} + \frac{C_e}{Q_{max}}$	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}K_L} + \frac{C_e}{Q_{max}}$
Freundlich	$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$	$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f$

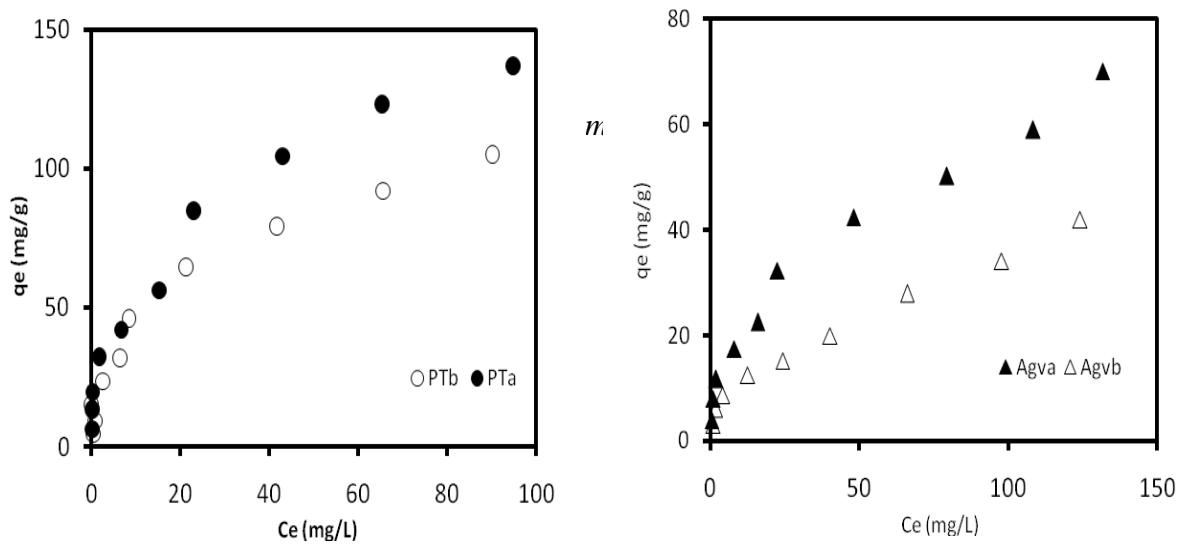


Figure III. 6: Isothermes d'adsorption du BC sur les PTb et PTa à gauche et sur Agvb et Agva à droite ($m'_1 = 0,05g$, $m_3 = 0,0375g$, $m'_2 = 0,075g$, $m_4 = 0,06g$, $V = 25mL$, $t = 4h$, $T = 25^\circ C$, $C_1 = 30 mg.L^{-1}$ et $C_2 = 20 mg.L^{-1}$)

Il est généralement admis que des faibles valeurs de $1/n$ ($0,1 < 1/n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < 1/n < 1$) ou faible ($1/n > 1$).

Tableau III.4 : Paramètres des différentes isothermes étudiées

Modèle/échantillon	Paramètres		
Freundlich	K_f (mg.g ⁻¹)	1/n	R ²
PTb	16,51	0,39	0,76
PTa	22,18	0,40	0,89
Agvb	03,62	0,50	0,97
Agva	06,90	0,47	0,98
Langmuir I	q_{max} (mg.g ⁻¹)	K_L	R ²
PTb	111,12	0,089	0,97
PTa	140,85	0,102	0,95
Agvb	53,763	0,026	0,85
Agva	71,940	0,048	0,94

Il a été trouvé que l'adsorption du BC sur PTb et PTa obéit à l'isotherme de Langmuir type I et celle de l'adsorption du même colorant sur l'Agvb et Agva obéit à l'isotherme de Freundlich. Les quantités maximales adsorbées par PTb et PTa, déterminées par le modèle de Langmuir, sont égales respectivement à 111,12mg.g⁻¹ et à 140,85mg.g⁻¹.

Une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par une constante dimensionnelle notée paramètre d'équilibre R_L (ou facteur de séparation) définit par la relation III.1. Les valeurs de R_L calculées pour différentes concentrations du BC sont données dans le tableau (III.5).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad \text{III.1}$$

Avec

C_0 : concentration du colorant BT (mg/L) ;

K_L : constante de Langmuir ;

R_L : valeur indicatrice du type de l'isotherme pour être irréversible ($R_L=0$), favorable ($0 < R_L < 1$) et non favorable ($R_L > 1$) [42].

Tableau III.5 : valeurs des paramètres d'équilibre R_L pour la concentration initiales $C_0=300\text{mg/L}$ pour PT

Adsorbant	PTb	PTa
RL	0,036	0,032

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude consiste, la préparation des adsorbants à partir de déchets de l'agriculture, afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile (élimination d'un colorant anionique BC). Les matériaux bruts que nous avons utilisés comme adsorbant sont les pelures de pomme de terre (PT) et les feuilles d'agave.

L'étude a porté sur l'élimination du bleu Cibacron par les pelures de pomme de terre et les feuilles d'agave en fonction des différents facteurs susceptibles d'affecter : le rendement de cette adsorption comme la dose d'adsorbant, le pH de la solution, la concentration de la molécule adsorbée, le temps de contact, la granulométrie.

Les conditions optimales sont observées pour un pH (2.2), les valeurs des pH_{pzc} des adsorbants étudiés, sont égales respectivement à $pH=6$ pour PTb et Agvb et à $pH=7.3$ pour PTa et à $pH=6.8$ pour Agva, avec une masse d'adsorbant ($m=0.05g$) pour PTb , ($m=0.075$) pour Agvb ,(m=.0375g) pour PTa et ($m=0.06$) pour Agva.

Au vu des résultats obtenus lors de l'adsorption du colorant BC en solution synthétique sur divers adsorbants (PTb , Agvb, PTa et Agva), nous pouvons conclure que :

- ❖ L'étude cinétique présente globalement deux étapes dont la plus lente n'apparaît qu'après 105mn pour PT et 90.mn pour Agv environ. Elle correspond à un mécanisme de diffusion dans la porosité des adsorbants.
- ❖ L'adsorption du colorant sur ces adsorbants obéit aux lois de Freundlich pour feuilles d'agave et de Langmuir type I pour pelures de pomme de terre.
- ❖ Le modèle du pseudo-second-ordre est le modèle établi dans cette étude pour les matériaux étudiés pour simuler la cinétique d'adsorption du colorants sur les pelures de Pomme de terre et les feuilles d'Agave avec le même facteur de corrélation ($R^2=0.99$).
- ❖ L'isotherme de Langmuir est favorable pour le colorant BC sur PT lorsque $0 < R_L < 1$
- ❖ L'isotherme de Freundlich est favorable lorsque $0,1 < 1/n < 0,5$; Caractéristique d'une bonne adsorption pour les feuilles d'agave.
- ❖ Les pelures de pomme de terre donnent les meilleurs résultats d'adsorption comparant à celle obtenue pour les feuilles d'agave. .

Références bibliographiques

Introduction

- [1] Batzias F.A. et D.K. Sidiras, (2007). Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol.*, 98, 1208- 1217.
- [2] Ghosh D. et K.G. Bhattacharya (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 20, 295- 300.
- [3] Rouli M. et A.A. Vassiliadis (2005). Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents. *J. Colloid Interf. Sci.*, 291, 37-44.
- [4] Robinson T., G. McMullan, R. Marchant et P. Nigam (2001). Remediation of dyes in textile effluent: 388 Adsorption du bleu de méthylène a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, 77, 247-255.
- [5] Tan I.A.W, B.H. Hameed et A.L. Ahmad (2007). Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 127, 111-111

Chapitre I

- [6] ITCMI, 2008 : La conservation et le stockage sous froid de la pomme de terre, Guide pratique, P3.
- [7] ASERCA (Soutien et services à la Commercialisation Agricole) 2000. Agave Tequilero: Pencas qui embrassent le monde. *Claretées Agricoles* (87):3-30, nov. 2000. México, DF
- [8] Witt 1876. *Ber.Deutsch.chem.Ge*8.6,552p
- [9] M. Lemonnier, M. Viguier, «Les textiles et leur entretien». Editions Jacques Lanore, Paris 7e, 2002, 104-105.
- [10] J. MAJALT, « Textiles chimiques, fibres modernes ». Editions Eyrolles, 161
- [11] J. Levisalles, B. Castro, P. Caubère, M. Josefowicz, « Chimie organique, 3. composés organiques complexes ». Editions Flammarion Sciences, Paris 6e, 1974, 232-235.
- [12] A. Abouzaid, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile ». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [13] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, « Précis de médecine du travail ». 5ème Edition Masson, 1987, 838-845.
- [14] C. Bliefert, R. Perraud, « Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets ». Editions de boeck, Bruxelles, 2004, 10.
- [15] T. Norseth, « The carcinogenicity of chromium ». *Environ. Health prospect*, 15, 1981, 255-270.
- [16] H.M. Asfour, M.M. Nasar, N.G. Pinto, « Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon ». *Langmuir*, 15, 1985, 5997-6003.
- [17] G. Bringmann, R. Kuhn, *Ges. Ing.*, 80, 1959, 115-120.
- [18] V.J.P. Poots, G. McKay, J.J. Heal, « Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II ». *J. Water Wood Research*. 10, 1978, 926-935.
- [19] Robert Perrin, Jean-Pierre Scharff, « Chimie industrielle », 2ème édition, Edition DUNOD (1996).
- [20] F. Ramade, « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, 2000, 110.
- [21] Blanchard C., « Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués ». Thèse : Ecole Doctorale de Chimie de Lyon. (2000).

- [22] L. Marcos, Étude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles, Thèse de doctorat, École des Mines de Nantes (2001).
- [23] Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974), A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, *Colloid Interface Science*, **47**, 755–765 (1974).
- [24] Hinz C., Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, **99**, 225- 243 (2001).
- [25] Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M., “Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement”, *Applied Geochemistry*, **22**, 249-275 (2007).
- [26] Gimbert F., Crini N.M., Renaut F., Badot P.M., Crini G., Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, *Journal of Hazardous Materials*, (2008).

Chapitre II

- [27] Ferro-Garcia M.A , J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14 (1998) 1880-1886
- [28] Sontheimer H, J.C. Crittenden, R.S. Summers, *Activated carbon for water treatment*, DVGW Forschungsstelle Enger-Bunte Institut, Karlsruhe, (1988).
- [29] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination* 218 (2011) 226-233.

Chapitre III

- [30] M. Khormaei, B. Nasernejed, M. Edrisi, T. Eslamzadeh, “Copper bio sorption from aqueous solution by Sour orange residu”, *Journal of Hazardous Material* 149, 269 –274 (2007).
- [31] Ahmad.M.A., R. Alrozi(2010). Optimization of preparation conditions for mangosteen peel-based activated carbons for the removal of Remazol Brilliant Blue R using response surface methodology, *Chem. Eng. J.* 165 883–890.
- [32] Baskaralingam.P., M. Pulikesi, V. Ramamurthi, S. Sivanesan (2007). Modified hectorites and adsorption studies of a reactive dye-technical note, *Appl. Clay Sci.* 37 207–214.
- [33] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 162 (2010) 939-994.
- [34] Guechu.E.K., O.Hamdaoui(2011). Sorption of malachite green from aqueous solution by potato peel: kinetics and equilibrium modeling using non linear analysis method. *Arabian journal of chemistry* 05-011.
- [35] Lagergren.S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24, 1–39
- [36] McKay Ho, Y.S., G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465.
- [37] Wang.H., X.Z. Yuan, Y. Wu, H. Huang, G.M. Zeng, Y. Liu, X.L. Wang, N.B. Lin, Y. Qi (2013). Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn(II) removal from aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.* 279 432–440.
- [38] HO.Y. S. (2003) . Removal of copper ions from aqueous solution bay tree fern, *Water Res.*, 37 2323-2330.
- [39] LANGMUIR.I., (1918). « The constitution and fundamental properties of solids and liquids » *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361.
- [40] FREUNDLICH.H. (1926). *Colloid and Capillary Chemistry*. Methuen, London.

[41] Mahmoodi, N.M., Arami, M., 2008. Modelling and sensitivity analysis of dyes adsorption onto natural adsorbent from colored textile wastewater. *Journal of Applied Polymer Science* 109, 4043–4048.