



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



## **Université Amar Thelidji- Laghouat**

**FACULTE : TECHNOLOGIE**

**DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS**

### **MEMOIRE DE MASTER**

**Présenté par :**

**BENYAGOUB Wassila & BENTIRECHE Djamilia**

**DOMAINE : Sciences et Technologie**

**FILIERE : Sciences et Génie de L'Environnement**

**OPTION : Génie des Procédés de l'Environnement**

### **Thème**

**Etude comparative de l'élimination de MO et BCB sur un biomatériau local brut**

#### **Jury de soutenance :**

<b>Nom et Prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Qualité</b>
<b>Dr. DJEDID Mebrouk</b>	MCA	Président
<b>Dr. AD Chifaa</b>	MCB	Examinatrice
<b>Dr. BOUDAUD Asma</b>	MCB	Rapportrice

**Promotion : JUIN 2021**

## *Dédicaces*

*Merci Allah (notre Dieu) de nous avoir donné la capacité  
d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller  
jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever nos mains vers le ciel  
et de dire " Ya Karim "*

*Ce modeste travail est dédié :*

*A nos chères mères qui étaient pour notre corps mieux qu'un  
cœur et à nos pères qui ont sacrifiés leur temps pour nous que  
Dieu les protège ;*

*A nos chers adorables frères et sœurs ;*

*A nos anges neveux et nièces ;*

*A nos grands-mères et nos grands-pères.*

*A nos enseignants depuis notre enfance.*

*A tous nos amis.*

*Benyagoub Wassila*

*Bentireche Djamila*

## *Remerciement*

*Avant tout, nous remercions **ALLAH**, le tout puissant, de nous avoir donné le courage et la volonté pour accomplir ce travail.*

*Nous adressons nos remerciements à notre rapportrice **Dr. BOUDAUD Asma** Maître de Conférence B à l'université de Laghouat pour ses conseils précieux, ses critiques et ses suggestions et sa disponibilité entière qui ont permis à cette recherche de prendre forme.*

*C'est avec chaleur et sincérité que nous remercions vivement **Dr. DJEDID Mebrouk** Maître de Conférence A à l'université de Laghouat pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury de la soutenance de ce mémoire.*

*Nous adressons un sincère remerciement au **Dr. AD Chifaa** Maître de Conférence B à l'université de Laghouat pour l'honneur d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et d'avoir bien voulu faire partie de ce jury pour évaluer le contenu de ce mémoire.*

*Nous voulons aussi remercier l'ensemble de nos enseignants durant ces années.*

*Nous voudrions remercier aussi l'équipe du laboratoire de recherche de Génie des Procédés de l'Université de Laghouat.*

*Finalement, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos familles, nos amis et toute personne qui nous a aidés à atteindre notre but.*

---

# *Sommaire*

---

Abréviations et symboles .....	i
Liste des figures .....	ii
Liste des tableaux .....	iii
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I: Aperçu Theorique</b>	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Généralités sur les colorants .....	3
I.2.1. Définition des colorants .....	3
I.2.2. Nature des colorants .....	4
I.2.3. Spectre d'absorption et coloration.....	4
I.2.4 Méthylorange .....	5
I.2.5. Bleu de crésyl brillant .....	6
I.2.6 Toxicités des colorants .....	7
I.3. Généralités sur l'adsorption .....	8
I.3.1. Définition de l'adsorption .....	8
I.3.2 Types de l'adsorption .....	8
I.3.3 Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	9
I.3.4. Mécanisme d'adsorption .....	9
I.3.5. Isotherme d'adsorption .....	10
I.3.6. Modélisation des isothermes .....	11
<b>Chapitre II: Protocol Experimental</b>	
II.1. Introduction .....	13
II.2. Appareillage et réactifs.....	13
II.2.1. Appareillage.....	13
II.2.2. Verrerie .....	13
II.2.3. Réactifs chimiques utilisés.....	14
II.2.4. Préparation des solutions de réactifs.....	15
II.2.5. Préparation du biosorbant .....	15
II.3. Analyse par spectrophotométrie UV-visible .....	17
II.3.1. Principe .....	17
II.3.2. Appareillage :.....	17
II.3.3. Loi de Beer-Lambert.....	17

II.3.4. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\max}$ .....	18
II.3.5. Tracé de la courbe d'étalonnage .....	18
II.3.6. Détermination de la teneur en colorant en solution aqueuse .....	19
II.4. Essais d'adsorption .....	19
II.4.1. Influence de la masse du biosorbant .....	20
II.4.2. Influence du pH de la solution .....	20
II.4.3. Influence du temps de contact .....	21
II.4.4. Effet de la température .....	21
<b>Chapitre III : Résultats et Discussion</b>	
III.1. Introduction .....	22
III.2. Analyse spectrale .....	22
III.3. Optimisation des conditions opératoires .....	23
III.3.1. Effet de la masse d'adsorbant .....	23
III.3.2. Effet du pH de solution .....	24
III.3.3. Effet du temps de contact .....	26
III.3.4. Effet de la température .....	27
III.4. Etude isothermique .....	28
III.4.1. Isotherme de Freundlich .....	28
III.4.2. Isotherme de Langmuir .....	29
III.5. Etude cinétique .....	31
III.6. Etude comparative .....	33
<b>Conclusion générale</b> .....	35
<b>Références bibliographiques</b> .....	37
<b>Annexe</b> .....	40
<b>Glossaire</b> .....	42
<b>Résumé</b>	

*Abréviations et symboles*

<b>A</b>	Absorbance
<b>BCB</b>	Bleu de crésyl brillant
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentration initiale
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentration du soluté à l'équilibre
<b>cm</b>	Centimètre
<b>g</b>	Gramme
<b>l</b>	Epaisseur de cuve
<b>K</b>	Kelvin
<b>K<sub>F</sub></b>	Constante de Freundlich
<b>K<sub>L</sub></b>	Constante de Langmuir
<b>L</b>	Litre
<b>m</b>	Masse
<b>mg</b>	Milligramme
<b>min</b>	Minute
<b>ml</b>	Millilitre
<b>MO</b>	Méthyle orange
<b>nm</b>	Nanomètre
<b>pH</b>	Potentiel d'hydrogène
<b>ppm</b>	Partie par million
<b>q<sub>e</sub></b>	Quantité du soluté adsorbée à l'équilibre
<b>T</b>	Température
<b>t</b>	Temps
<b>Tr/min</b>	Tour par minute
<b>UV</b>	Ultra-violet
<b>V</b>	Volume de la solution
<b>°C</b>	Degré Celsius

**Symboles Grecs**

$\lambda$	Longueur d'onde
$\varepsilon$	Coefficient d'extinction molaire

## *Liste des figures*

Figure n°	Titre	Page
<b>Chapitre I: Aperçu théorique</b>		
I.1	Structure chimique de méthyle orange	6
I.2	Structure chimique du BCB	7
I.3	Schéma de l'adsorption des polluants par un adsorbant	8
I.4	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles	10
<b>Chapitre II: Partie expérimentale</b>		
II.1	L'origine et l'état brut des déchets des grains de tournesol	15
II.2	Les déchets des grains de tournesol avant et après broyage et tamisage	16
II.3	Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible	17
II.4	Loi Beer-Lambert	18
<b>Chapitre III: Résultats et discussion</b>		
III.1	Courbe d'étalonnage du MO par spectre d'absorption UV-Visible	22
III.2	Courbe d'étalonnage du BCB par spectre d'absorption UV-Visible	23
III.3	Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du MO	23
III.4	Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du BCB	24
III.5	Influence du pH de la solution sur l'adsorption du MO	25
III.6	Influence du pH de la solution sur l'adsorption du BCB	25
III.7	L'effet du temps de contact sur l'adsorption du MO	26
III.8	L'effet du temps de contact sur l'adsorption du BCB	26
III.9	Influence de la température dans la solution sur l'adsorption du MO	27
III.10	Influence de la température dans la solution sur l'adsorption du BCB	27
III.11	Linéarisation d'isotherme d'adsorption de MO selon le modèle de Freundlich	28
III.12	Linéarisation d'isotherme d'adsorption de BCB selon le modèle de Freundlich	29
III.13	Linéarisation d'isotherme d'adsorption de MO selon le modèle de Langmuir	29
III.14	Linéarisation d'isotherme d'adsorption de BCB selon le modèle de Langmuir	30
III.15	Cinétique d'adsorption de MO à différentes concentrations initiales selon le modèle de pseudo-premier ordre	31
III.16	Cinétique d'adsorption de BCB à différentes concentrations initiales selon le modèle de pseudo-premier ordre	31
III.17	Cinétique d'adsorption de MO à différentes concentrations initiales selon le modèle de pseudo-second ordre	32
III.18	Cinétique d'adsorption de BCB à différentes concentrations initiales selon le modèle de pseudo-second ordre	32

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau n°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Chapitre I: Aperçu théorique</b>		
<b>I.1</b>	Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	3
<b>I.2</b>	Les principales propriétés physique et chimique du MO	5
<b>I.3</b>	Caractéristiques physique et chimique du BCB	6
<b>Chapitre II: Partie expérimentale</b>		
<b>II.1</b>	Caractéristiques des réactifs utilisés.	14
<b>Chapitre III: Résultats et discussion</b>		
<b>III.1</b>	Les constantes de différentes isothermes d'adsorption de MO a 318K et BCB à 298K	30
<b>III.2</b>	Paramètres cinétiques d'adsorption de MO et BCB	32
<b>III.3</b>	Etude comparative de l'adsorption de MO sur différents adsorbants	33
<b>III.4</b>	Etude comparative de l'adsorption de BCB sur différents adsorbants	34

---

## *Introduction générale*

---

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare qu'il est indispensable de la protéger tandis que l'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau. Les rejets industriels, y compris ceux du textile, industrie cosmétique, plastique, alimentaire et pharmaceutique, etc... contiennent plusieurs types de colorants synthétiques. Environ 10 000 colorants différents sont utilisés dans l'industrie. La production mondiale annuelle de colorants synthétiques dépasse  $7 \times 10^5$  tonnes. Tous ces colorants sont non biodégradables et très solubles dans l'eau. Ainsi, ils affectent la vie humaine et aquatique. Par conséquent, ces industries sont tenues de traiter correctement leurs effluents colorés avant de les rejeter dans le milieu aquatique [1].

Il est nécessaire de trouver une méthode efficace pour le traitement des eaux usées polluées par des colorants. La majorité des méthodes de traitement conventionnelles comprennent la coagulation, la filtration, les techniques biologiques et l'adsorption [2]. Le charbon actif pourrait être utilisé comme adsorbant efficace. Cependant, le coût et la difficulté de régénération de cet adsorbant ont conduit de nombreux chercheurs à chercher des adsorbants à faible coût [3]. Parmi ces adsorbants, les déchets agricoles qui pourront être utilisés tels que peaux d'orange et de banane, noyau de graines de mangue et noyaux de dattes.

Notre étude consiste à utiliser les déchets des grains de tournesol en poudre comme biosorbant à faible coût et disponible pour l'adsorption du bleu de crésyle brillant et de méthylorange en solution aqueuse. L'effet des paramètres opératoires tels que la masse du biosorbant, la concentration initiale du colorant, le temps de contact, le pH de solution ont été étudiés. Les résultats expérimentaux ont été analysés pour étudier l'équilibre de la technique d'adsorption du colorant sur le biosorbant préparé.

Ce mémoire est structurée en trois chapitres:

**Le premier chapitre** est consacré à un aperçu théorique sur les colorants (définition, leurs nature, et ses impacts sur la santé humaine et l'environnement, etc...) et le phénomène d'adsorption (définition, types, classification, etc...).

**Le second chapitre** présente les différents réactifs chimiques et le matériel et les procédures mises en oeuvre ainsi que les techniques d'analyse et de caractérisation utilisées pour la préparation du biosorbant à partir des déchets des grains de tournesol.

**Le dernier chapitre** présente les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion concernant l'étude de l'élimination de méthyle orange (MO) et du bleu de crésyle brillant (BCB) par adsorption sur les matériaux préparés. Cette partie nous a permis de déterminer les conditions optimales pour l'élimination des deux colorants.

Nous avons donc établi les isothermes d'adsorption de MO et du BCB et appliqué les modèles de **Freundlich** et de **Langmuir**.

Et enfin, une **conclusion générale** récapitule les principaux résultats obtenus au cours de cette étude et des recommandations.

---

*Chapitre I :*  
*Aperçu théorique*

---

## I.1. Introduction

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries telles que : textile, papèterie, cosmétique et alimentaire [4]. La majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problèmes à l'environnement et à la santé humaine, Par conséquent, il est nécessaire de trouver une procédés efficace pour le traitement des eaux usées des colorants réactifs [2]. Il existe plusieurs techniques qui peuvent être utilisés pour l'élimination des colorants dans les eaux pollués comme l'adsorption.

Le premier chapitre présente un aperçu théorique soulignant les notions fondamentales sur les colorants (définition, leurs origines, leurs propriétés physico chimiques et ses impacts sur la santé et l'environnement...etc.), et le phénomène d'adsorption.

## I.2. Généralités sur les colorants

### I.2.1. Définition des colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés: chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes [5].

Ces groupements possèdent la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorant par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion [5]. Le **tableau I.1** présente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

**Tableau I.1.** Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [6].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

### **I.2.2. Nature des colorants**

Les premiers colorants employés par l'homme semblent avoir été d'origine minérale (terres colorées). Quand celui-ci a maîtrisé la technique du tissage, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale.

Il y a deux grandes types de colorants: naturels et ceux issus de la synthèse chimique.

#### **a-Les colorants naturels**

Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage. Le jaune est le colorant naturel le plus répandu, mais l'indigo et le pourpre sont aussi présents en grande quantité dans le règne végétal [7].

#### **b-Les colorants d'origine végétale**

L'alizarine et la purpurine sont des substances colorantes rouges extraites des racines de *rubia tinctorum* plus connue sous le nom de garance qui est une plante herbacée des régions chaudes et tempérées. D'autres colorants rouges sont tirés de plantes comme la betterave, certains arbres ou lichens [7].

#### **c-Les colorants d'origine animale**

La pourpre de Tyr, qui ornait les vêtements des hauts dignitaires du monde oriental et romain, provient d'un mollusque de la Méditerranée, le murex. Une cochenille du Mexique, *Coccus cacti* (car on la trouve sur les cactus), fournit un rouge écarlate, le carmin, utilisé pour la teinture de la laine et de la soie et maintenant utilisé dans l'industrie agroalimentaire (E120) et dans la fabrication des cosmétiques [7].

#### **d-Les colorants synthétiques**

Sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que (le benzène, toluène, xylène ...etc.), toutes extraites de la distillation de la houille [7].

### **1.2.3. Spectre d'absorption et coloration**

La perception d'une couleur nécessite une source de lumière, c'est-à-dire un rayonnement électromagnétique auquel l'organe visuel est sensible. Dans le cas de l'œil humain, ce rayonnement doit avoir une longueur d'onde  $\lambda$  généralement comprise

dans l'intervalle 380-780 nm (les valeurs extrêmes étant 360-830 nm). Cet intervalle constitue le domaine du visible pour l'homme [7].

### I.2.4 Méthylorange

#### a-Définition du méthylorange

Le méthylorange (MO) autrement appelée hélianthine ou encore orangé de méthyle, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé) [5].

Le méthyle orange (MO) a été utilisé comme un adsorbant pour déterminer l'efficacité du l'adsorbant préparé dans cette étude.

#### b-Les propriétés physique et chimique du MO

Les principales propriétés physique et chimique du MO sont présentées dans le **tableau I.2.**

**Tableau I.2.** Les principales propriétés physique et chimique du MO [8]

<b>Nom commerciale</b>	Méthyle orange, orange de méthyle, hélianthine
<b>Nom IUPAC</b>	4 -[(4-diméthylamino) phényle diazényl] benzène sulfonâtes de sodium
<b>Formule chimique</b>	$C_{14}H_{15}N_3NaO_3S$
<b>Couleur</b>	Rouge orangé à $pH < 3.2$ ; Jaune à $pH > 4.4$
<b>Etat physique</b>	Poudre
<b>Masse molaire</b>	327,33 g/mol
<b>Solubilité dans eau à 20 °C</b>	5g/l
<b>Solubilité dans Ethanol à 20°C</b>	1g/l
<b><math>\lambda_{max}</math></b>	465

#### c-Structure chimique de MO

La structure chimique de méthyle orange est représentée par la **Figure I.1.**

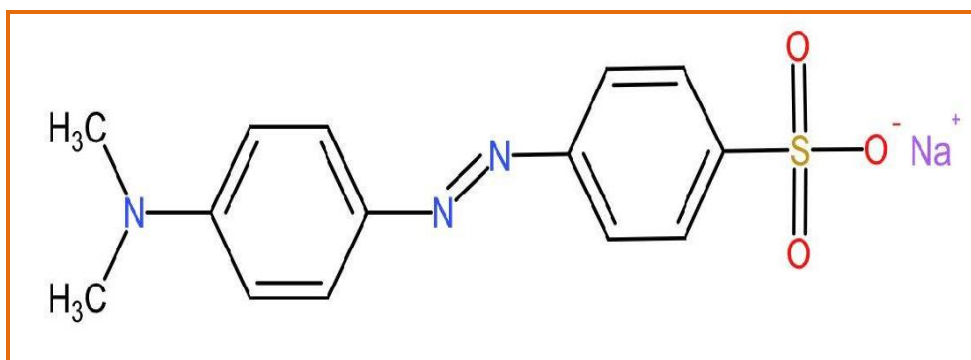


Figure I.1. Structure chimique de méthyle orange [8].

### I.2.5. Bleu de crésyl brillant

#### a-Définition de bleu de crésyl brillant

Le bleu de crésyl brillant (**BCB**) est un colorant cationique qui est largement utilisé pour la contre-coloration nucléaire dans la recherche biologique et les textiles, Il a été classé comme pigment oxazine. Il a également été annoncé comme le nouveau bleu de méthylène [9].

#### b-Caractéristiques physique et chimique du BCB

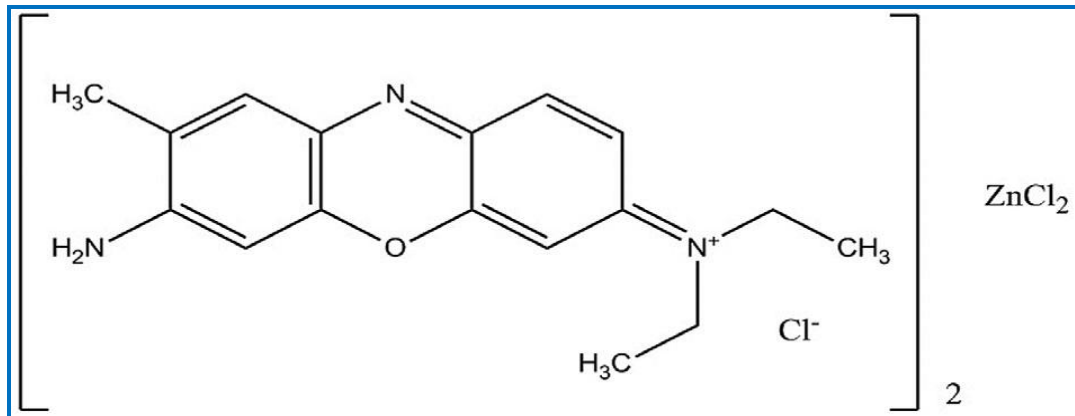
Le **tableau I.3** présente quelques caractéristiques physique et chimique du BCB.

Tableau I.3. Caractéristiques physique et chimique du BCB [9]

<b>Nom commerciale</b>	Bleu de crésyl brillant
<b>Nom IUPAC</b>	(7-amino-8-methylphenoxazin-3-ylidene) diethylazanium;tetrachlorozinc
<b>Formule chimique</b>	$(C_{17}H_{20}ClN_3O)_2 \cdot ZnCl_2$
<b>Etat physique</b>	Poudre
<b>Masse molaire</b>	771.9 g/mol
<b>La température de fusion</b>	233-236 °C
<b><math>\lambda_{max}</math></b>	627 nm

### c-Structure chimique du BCB

La structure chimique du bleu de crésyl brillant est représentée par la **Figure I.2**.



**Figure I.2.** Structure chimique du BCB [9].

### 1.2.6 Toxicités des colorants

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables, ils sont toxiques pour l'environnement et l'être humain.

#### a-Toxicité sur la santé humaine

- Irritations de la peau et des dermites (Eczéma).
- Maladies respiratoires (Asthme).
- Maladies cancérogènes.
- Maladies oculaires et pulmonaires surtout les femmes qui utilisent des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années.

#### b-Toxicité sur l'environnement

Les colorants sont des composés utilisés dans de nombreuses industries telles que: textile, cosmétique, etc...

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets des colorants dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première. La majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur à la pollution de l'environnement [10].

### I.3. Généralités sur l'adsorption

#### 1.3.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption correspond à la fixation de molécules à la surface d'un matériau de manière réversible. C'est donc un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus. Ce phénomène peut être représenté à l'aide du schéma de la figure I.3 [11].

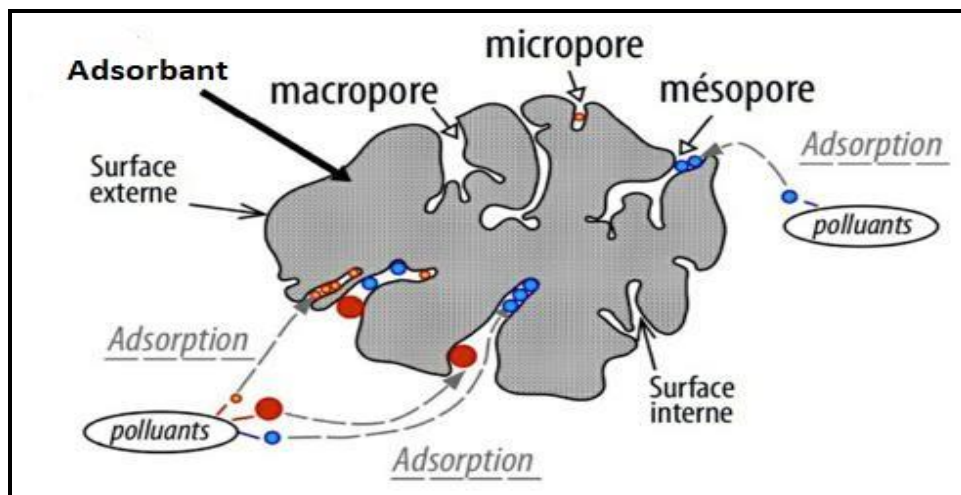


Figure I.3. Schéma de l'adsorption des polluants par un adsorbant.

#### 1.3.2 Types de l'adsorption

##### a-Adsorption chimique (Chimisorption)

Est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant où la chimisorption produit une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [11].

##### b-Adsorption physique (physisorption)

Contrairement à la chimisorption, elle est réversible et peu spécifique, rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [11].

### 1.3.3 Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Le procédé d'adsorption peut être influencé par différents facteurs, liés soit à l'adsorbant, l'adsorbé ou les conditions opératoires [11].

#### a-Facteurs liés à l'adsorbant

- Nature des groupements fonctionnels.
- Surface spécifique.
- Distribution des diamètres des pores.
- Masse de l'adsorbant.

#### b-Facteurs liés à l'adsorbé

- Solubilité de l'adsorbé.
- Polarité.
- Masse molaire.
- Taille des particules.

#### c-Facteurs liés aux conditions opératoires

- pH.
- Température du milieu.
- Vitesse d'agitation du milieu réactionnel.
- Temps de contact entre l'adsorbé et l'adsorbant.

### 1.3.4. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La **figure I.4** représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peut se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [12] :

- Diffusion de l'adsorbé de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).

- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

### I.3.5. Isotherme d'adsorption

#### a-La courbe d'équilibre

La performance d'un adsorbant dépend dans une très large mesure de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires. L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en solution dans la phase fluide. Le plus souvent la courbe d'équilibre correspond à une température spécifique, appelée isotherme d'adsorption [11].

#### b-Classification des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est obtenu en traçant la quantité de produit adsorbé ( $C_s$ ) en fonction de la concentration d'adsorbat à l'équilibre  $C_e$ . Généralement on observe l'un des quatre grands types d'isothermes C, L, H et S [10, 13], suivant la classification de Giles:

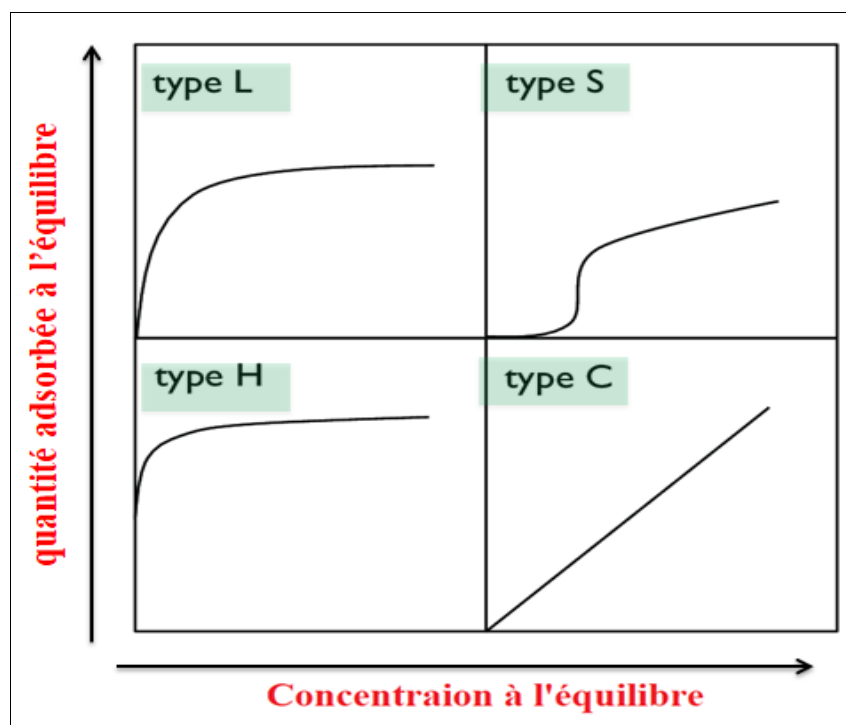


Figure I.4. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles [13].

➤ **Classe L (Langmuir)**

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la 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 [14].

➤ **Classe S (Sigmoïde)**

Les isothermes de cette classe sont généralement obtenues lorsque les molécules du soluté (adsorbat) ne se fixent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Dans ce cas les molécules sont adsorbées verticalement, cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [11]

➤ **Classe H (Haut affinité)**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [11].

➤ **Classe C (Partition constante)**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [14].

### **I.3.6. Modélisation des isothermes**

Les deux principales lois, les plus utilisées pour l'étude de l'adsorption, celle de **Langmuir** et celle de **Freundlich**:

#### **a-Le Modèle de Langmuir**

Ce modèle estime que la surface du solide est uniforme, la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide et l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche et l'interaction adsorbat-adsorbat est négligeable [11].

A l'équilibre l'équation de **Langmuir** est la suivante:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq.I.1})$$

Avec:

**q<sub>e</sub>**: est la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

**C<sub>e</sub>** : est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L) ;

**q<sub>m</sub>**: La capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

**K<sub>L</sub>** : Constante de **Langmuir**.

La transformé linéaire de **Langmuir** utilisé est la suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{Eq.I.2})$$

### b-Le Modèle de Freundlich

**Freundlich** a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées [12]. Il peut être décrit par l'équation suivante [11]:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq.I.3})$$

Sachant que :

**q<sub>e</sub>** : Quantité adsorbée par un gramme d'adsorbant, (mg/l);

**C<sub>e</sub>** : Concentration des solutions à l'équilibre, (mg/l);

**K<sub>F</sub>** : Constante de **Freundlich** ;

**1/n**: Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

La linéarisation de cette équation en échelle logarithmique a le plus souvent la forme suivante :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_F + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad (\text{Eq.I.4})$$

---

***Chapitre II :***  
***Protocol expérimental***

---

## II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons le biosorbant, le matériel et les produits chimiques utilisés dans cette étude.

Ainsi, nous avons fait la description des essais d'adsorption des colorants méthyle orange et bleu crésyl brillant en fonction des facteurs suivants : effet de la masse, influence du pH, l'étude cinétique et l'effet de température sur l'adsorption.

Toutes ces expériences ont été faites au niveau des laboratoires de recherche Génie des Procédés et du département de Génie des procédés de l'université de Laghouat.

## II.2. Appareillage et réactifs

### II.2.1. Appareillage

- Agitateur magnétique.
- Bain Marie à agitation.
- Un pH-mètre.
- Balance analytique.
- Spectrophotomètre UV-Visible (UVILINE 9400).
- Etuve (MEMMERT).
- Micropipette 1000  $\mu$ l.

### II.2.2. Verrerie

- Flacons en verre 120 ml.
- Bêchers 250ml.
- Éprouvettes graduées (100, 50 ml).
- Tubes à essai 5 ml.
- Entonniers.
- Erlenmeyers 150 ml.
- Fioles jaugées (500, 100 ml).
- Pipette 2 ml.
- Cuvettes pour UV.
- Verre de montre.

## II.2.3. Réactifs chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont reportés dans le **tableau II.1**.

**Tableau II.1.** Caractéristiques des réactifs utilisés.

Produits	Formule moléculaire	Etat physique	Masse molaire
Méthyle Orange (MO)	$C_{14}H_{15}N_3NaO_3S$	Solide 	327,33 g/mol
Hydroxyde de sodium	NaOH	Solide 	39.997 g/mol
Acide sulfurique	$H_2SO_4$	Liquide 	98.078 g/mol
Bleu de crésyl brillant (BCB)	$C_{34}H_{40}Cl_4N_6O_2Zn$	Solide 	771.9 g/mol

## II.2.4. Préparation des solutions de réactifs

### a-Préparation de NaOH (0,1N)

- A l'aide d'une balance analytique (**Annexe 1**), on pèse 0,4g de NaOH,
- On dissout cette quantité dans l'eau distillée dans une fiole jaugée de 100 mL(**Annexe 2**).

### b-Préparation de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1N)

- On prend 0,3 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à l'aide d'une éprouvette graduée,
- On dissout cette quantité dans une autre fiole jaugée en verre de 100 ml, ou ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (**Annexe 2**).

### c-Préparation de la solution mère d'adsorbat MO (1000 ppm)

- On pèse 0,5 g de méthyle orange avec une balance analytique.
- On met cette quantité dans une fiole jaugée de 500 mL (en verre), puis on ajoute l'eau distillée jusqu'au trait de jauge agitation de 30 min. (**Annexe 3**)

### d-Préparation de la solution mère d'adsorbat BCB (1000 ppm)

- On pèse 0,5 g de bleu de crésyl brillant avec une balance électrique;
- On met cette quantité dans une fiole jaugée de 500 mL (en verre), puis on ajoute l'eau distillée jusqu'au trait de jauge agitation de 30 min.

## II.2.5. Préparation du biosorbant

Le biosorbant choisi pour cette étude est les déchets des grains de tournesol. La figure II.1 représente leur origine et l'état brut.



**Figure II.1.** L'origine et l'état brut des déchets des grains de tournesol

La préparation des déchets des grains de tournesol (**Annexe 3**) comporte les étapes suivantes:

➤ **Lavage**

Les déchets des grains de tournesol sont lavés avec l'eau du robinet plusieurs fois pour éliminer le maximum des matières polluantes comme la poussière, puis rinçage à l'eau distillée.

➤ **Séchage**

Après l'étape de lavage, le séchage est réalisé dans une étuve à 105°C pendant 24 heures.

➤ **Broyage**

Le biosorbant ont été coupé en petits morceaux pour faire le broyage facilement, Le broyage a été réalisé à l'aide d'un broyeur afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille.

➤ **Tamisage**

Après l'avoir broyée, grâce au passage au tamis pour obtenir la poudre dans sa forme la plus raffinée, et enfin conserver dans une boîte bien fermée pour les essais d'adsorption.

Après le broyage et le tamisage, on recueille le biosorbant sous forme de poudre présentée par la **figure II.2**.



**Figure II.2.** Les déchets des grains de tournesol après broyage et tamisage.

### II.3. Analyse par spectrophotométrie UV-visible

L'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative, depuis fort longtemps dans le domaine du visible. Les mesures reposent sur la loi de Beer - Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution [15].

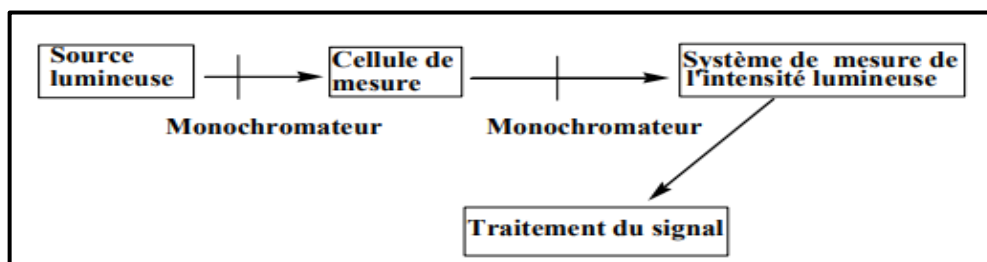
#### II.3.1. Principe

Les molécules qui présentent un spectre d'absorption UV/visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde se situant dans le domaine 190 - 800 nm. Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques [15].

#### II.3.2. Appareillage :

Un spectrophotomètre UV-Visible est constitué schématiquement (**figure II.3**) :

- Source lumineuse ;
- Cellule de mesure ;
- Sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur ;
- Système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur ;
- Dispositif d'affichage et de traitement du signal.



**Figure II.3.** Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible.

#### II.3.3. Loi de Beer-Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité  $I_0$  travers une substance colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent  $I$  est plus faible (**figure II.4**) [2].

Il existe une loi simple entre quantité de rayonnement transmis par le milieu et concentration des molécules qui absorbent: la loi de Beer-Lambert [15]:

$$A = \log (I_0/I) = \log (100/T) = \epsilon.l.C \quad (\text{Eq.II.1})$$

Avec :

**A** : absorbance ;

**I** : intensité du faisceau émergent (A) ;

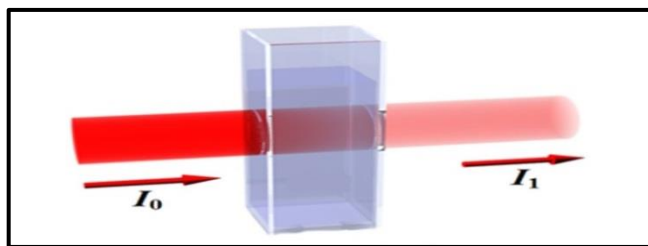
**I<sub>0</sub>** : Intensité du faisceau incident (A) ;

**ε** : Coefficient d'absorption moléculaire ou coefficient d'extinction molaire ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  ou  $\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$ );

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

**l** : Epaisseur de la cuve (cm).

**T** : Transmittance (souvent exprimée en %)



**Figure II.4.** Loi Beer-Lambert

### II.3.4. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\text{max}}$

La longueur d'onde maximale d'absorption  $\lambda_{\text{max}}$  a été déterminée par l'établissement du spectre d'absorption d'un échantillon d'une solution de concentration de 100 mg/L en colorant, après un balayage d'ondes dans le domaine du visible 400-800 nm.

### II.3.5. Tracé de la courbe d'étalonnage

Après avoir déterminé la longueur d'onde maximale d'absorption pour le méthyle orange ( $\lambda = 465\text{nm}$ ) et le bleu de crésyl brillant ( $\lambda = 627\text{nm}$ ), des solutions standards des deux colorants ont été préparées à partir de la solution mère du colorant (1g/l) afin de mesurer l'absorbance et de tracer les courbes d'étalonnages appropriées.

### II.3.6. Détermination de la teneur en colorant en solution aqueuse

Après la lecture de l'absorbance des échantillons à une longueur d'onde bien déterminée et en utilisant la courbe d'étalonnage appropriée à chaque colorant, on déduit la teneur en colorant (MO et BCB) en solution aqueuse par spectrophotométrie UV visible [15].

## II.4. Essais d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en système batch dans des béchers de 100 ml. Dans chaque bécher une masse optimisée du biosorbant a été soigneusement mélangée avec 100 mL des solutions MO et BCB. Les échantillons sont filtrés et dilués pour mesurer enfin la concentration résiduelle du MO et BCB.

### ➤ La capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un biosorbant définit la quantité de polluants (adsorbat) que le matériau peut adsorber par unité de poids pour des conditions opératoires déterminées [16].

La capacité d'adsorption à l'équilibre  $q$  (mg/g) ont été calculés à partir les équations suivantes [5]:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{Eq.II.2})$$

Sachant que :

$q$  : Capacité d'adsorption du support (mg.g<sup>-1</sup>).

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat (mg.l<sup>-1</sup>) à  $t = 0$ .

$C_e$  : Concentration de l'adsorbat (mg.l<sup>-1</sup>) à l'instant  $t$  du processus d'adsorption.

$V$  : Volume de la solution (litre).

$m$  : Masse du biosorbant (g).

➤ **Le rendement d'adsorption du colorant:**

Le rendement ou le taux d'élimination du colorant c'est le rapport de la quantité de colorant adsorbé à l'instant t donné sur la quantité initiale de la solution.

Le pourcentage d'adsorption du colorant a été calculé comme suit [5 et 6] :

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (\text{Eq.II.3})$$

Avec :

$C_0$  : La concentration initiale en colorant (mg/L).

$C_e$  : La concentration du colorant à l'équilibre (mg/L).

### II.5.1. Influence de la masse du biosorbant

Dans cette partie on a mis en contact 50ml de solution de MO et du BCB à une concentration de 100 ppm avec différentes masses du biosorbant allant de 0.1g, 0.2g, 0.4g, 0.6g, 0.8g, 1g. Le mesure fait à l'aide d'une balance électronique de précision. L'agitation est assurée durant 120min dans un Bain marie à agitation à une vitesse de 150 tr/min et à une température de 25°C.

Les différents échantillons ont été recueilles et filtrés puis dosé par spectrophotométrie UV-Visible.

### II.5.2. Influence du pH de la solution

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [11].

Dans cet essai, on doit répartir dans 7 flacons en ajoutant 0.5g du biosorbant sur 50 ml les solutions de MO ou BCB à concentration ( $C_1=100$  ppm) puis on les fait subir une agitation dans un bain à agitation d'une vitesse de 100 tr/min pendant 2heurs à une température de 25°C.

Le pH ajusté une fois l'ajout quelques gouttes soit de solution  $H_2SO_4$  (0.1N) ou NaOH (0.1N) pour avoir des solutions des valeurs de pH souhaitées de 2, 4, 5, 6, 7 et 8. La lecture du pH est effectuée à l'aide d'un pH-mètre. Puis les échantillons sont filtrés et après on procède à lecture de l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à ( $\lambda= 465nm$ ) pour MO et ( $\lambda= 627nm$ ) pour BCB.

### II.5.3. Influence du temps de contact

L'influence du temps de contact a été réalisée par les étapes suivantes:

- On prépare 4 béchers en ajoutant dans chaque bécher 100 ml de solution du MO ou BCB à différentes concentrations (10ppm, 15ppm, 30ppm et 50ppm), et les mélangeons avec de masse  $m=0.5g$  du biosorbant puis on les fait subir une agitation à l'aide un agitateur magnétique à une température ambiante.
- Pendant la durée d'agitation continue de ce mélange, on prélève chaque fois une petite quantité à des intervalles de temps différents (5min, 10min, 15min, 30min, 60min, 90min, 120min, 150min, 180min).
- Ces quantités prélevées sont filtrées, diluées avec l'eau distillée pour dosées par la technique UV-Visible.

### II.5.4. Effet de la température

La température du milieu est un paramètre très important dans ce procédé, car elle exerce une influence considérable sur le taux de sorption [11].

L'effet de la température a été étudié à différentes températures (25, 35, 45 °C). Les essais ont été réalisés sur des mélanges de 50 mL de solution de MO ou BCB à différentes concentrations (10, 15, 30, 50 et 100 mg/L), avec une masse de 0,5 g du biosorbant dans des flacons de 250 mL Ces mélanges ont été maintenus sous agitation constante de  $100 \text{ tr.min}^{-1}$ , pendant une durée de 120 min.

---

***Chapitre III :***  
***Résultats et discussion***

---

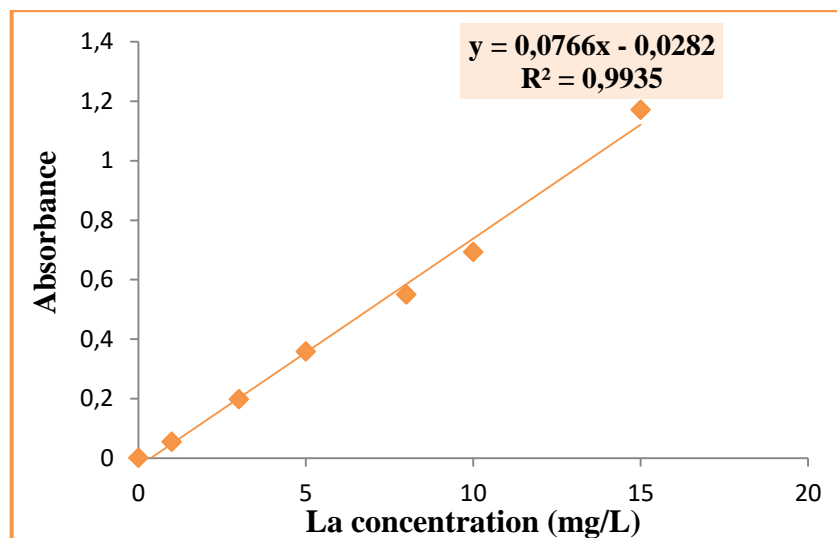
### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés, où en expose les résultats des différentes travaux effectués de cette étude, les résultats d'optimisation des quelques différentes paramètres qui influent sur l'adsorption du MO et du BCB sur les déchets des grains de tournesol qui ont été étudié tels que: la masse d'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale, la température, le pH de solution. La détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption en utilisant les modèles de pseudo premier ordre, seconde ordre, et les modèles Langmuir et de Freundlich, et enfin une étude comparative entre l'adsorbant utilisé dans notre étude et autre adsorbants pour conclure l'efficacité des grains de tournesol pour l'élimination maximum de les polluants dans les eaux usées.

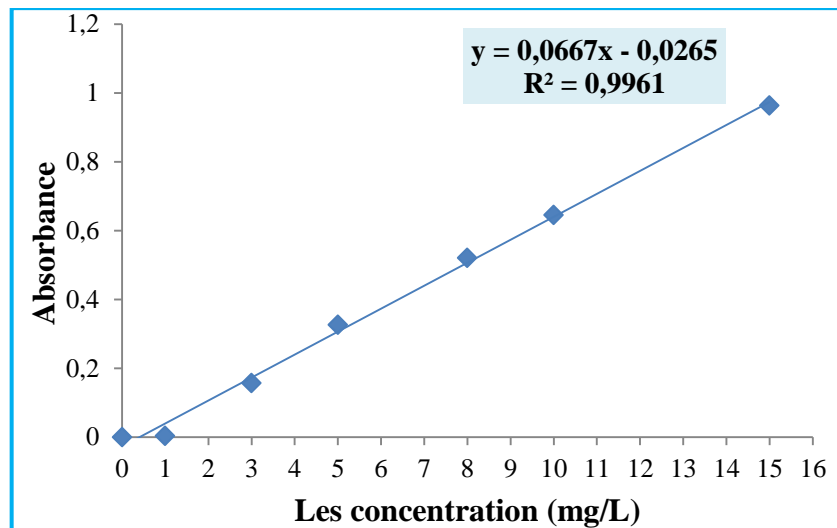
### III.2. Analyse spectrale

Cette analyse est effectuée a l'aide d'un spectrophotometre UV visible pour tracer la courbe d'etalonnage, à longueur d'onde maximale:  $\lambda=465$  nm pour MO et  $\lambda=627$  nm pour BCB.

Après avoir fait le travail expérimental nécessaire pour tracer les courbes d'étalonnage du MO et du BCB, c'est a dire les résultats d'absorbance en fonction de la concentration du MO et du BCB (**figure III.1** et **figure III.2**) ( $A=f(C)$ ).



**Figure III.1.** Courbe d'étalonnage du MO par spectre d'absorption UV-Visible.



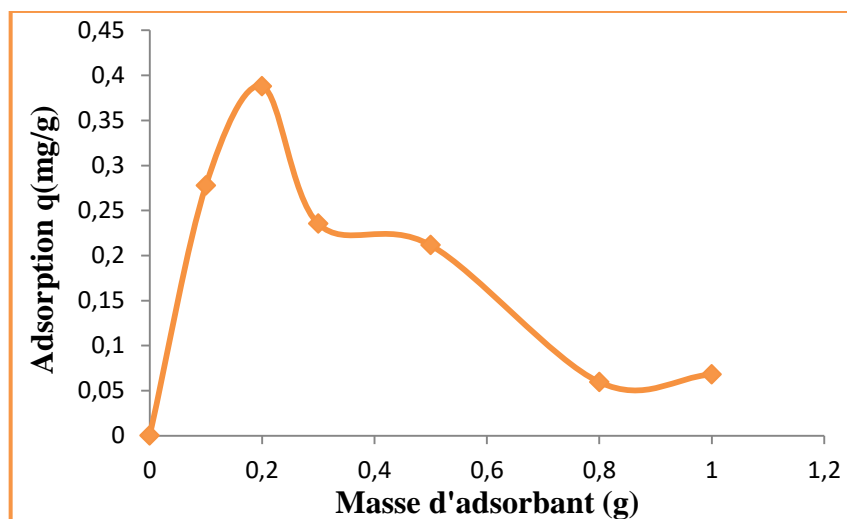
**Figure III.2.** Courbe d'étalonnage du BCB par spectre d'absorption UV-Visible.

En utilisant la courbe d'étalonnage obtenue, pour la détermination de concentration du colorant MO et BCB dans les différents essais d'adsorption.

### III.3. Optimisation des conditions opératoires

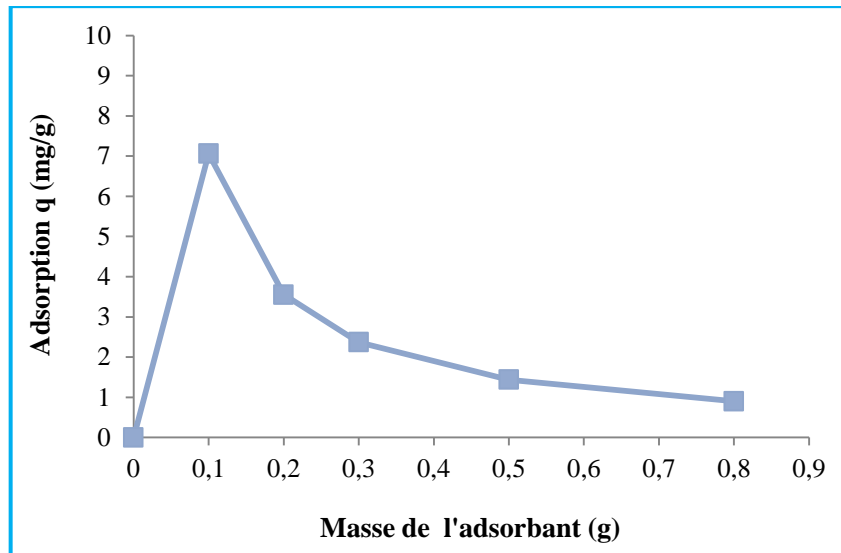
#### III.3.1. Effet de la masse d'adsorbant

La masse du biosorbant est l'un des principaux paramètres dans le processus d'adsorption [5]. L'effet de la variation de la masse de adsorbant a été étudié entre 0.2 g à 1g dans 100 mL de solution d'adsorbat. Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe les **figures III.3** et **III.4** qui présente l'influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du MO et du BCB.



**Figure III.3.** Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du MO ;

[MO] = 15 ppm, temps de contact = 120 min et T=25°C.



**Figure III.4.** Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du BCB

[BCB] = 15 ppm, temps de contact = 120 min et  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

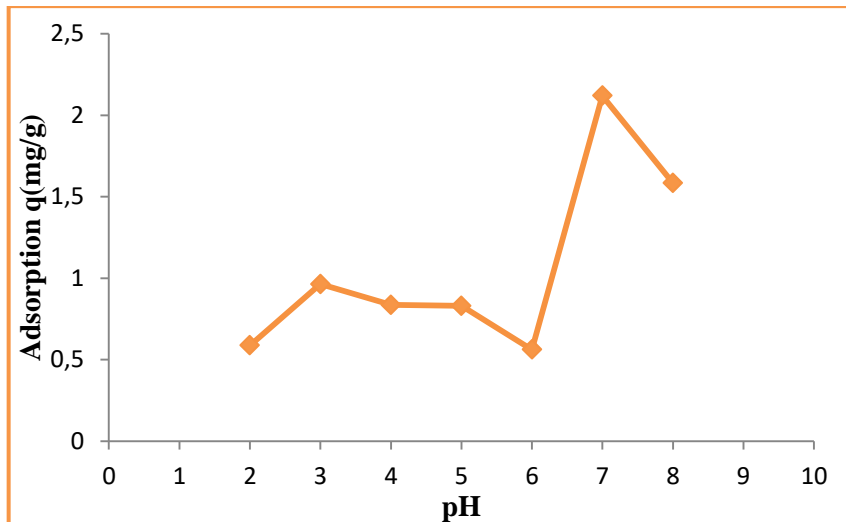
La courbe obtenue dans la **figure III.3** montre que la quantité d'adsorption augmente avec la masse d'adsorbant utilisé jusqu'à 4 mg/g pour une masse égale à 0,2 g, et quand on double la masse à 0,4 g la courbe diminue presque de moitié (2,3 mg/g), ce qui permet de déduire que la masse optimale est 0,2 g.

Dans le cas de BCB (**figure. III.4**), on remarque que la quantité d'adsorption augmente avec la masse d'adsorbant utilisé jusqu'à 7 mg/g, pour une masse égale à 0,1 g puis diminue ce qui permet de déduire que la masse optimale est 0,1 g.

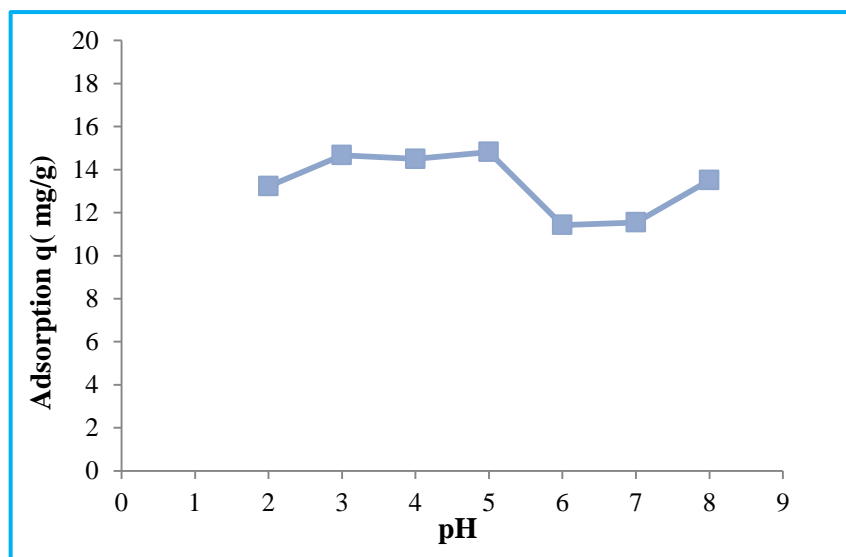
### III.3.2. Effet du pH de solution

Le pH du milieu conditionne l'état de la charge superficielle aussi bien de l'adsorbant que de l'adsorbat [5].

Les résultats de cet essai ont abouti à dresser les **figures III.5** et **III.6**.



**Figure III.5.** Influence du pH de la solution sur l'adsorption du MO  
[MO] = 15 ppm, temps de contact = 120 min, m = 0,2 g et T=25 °C.



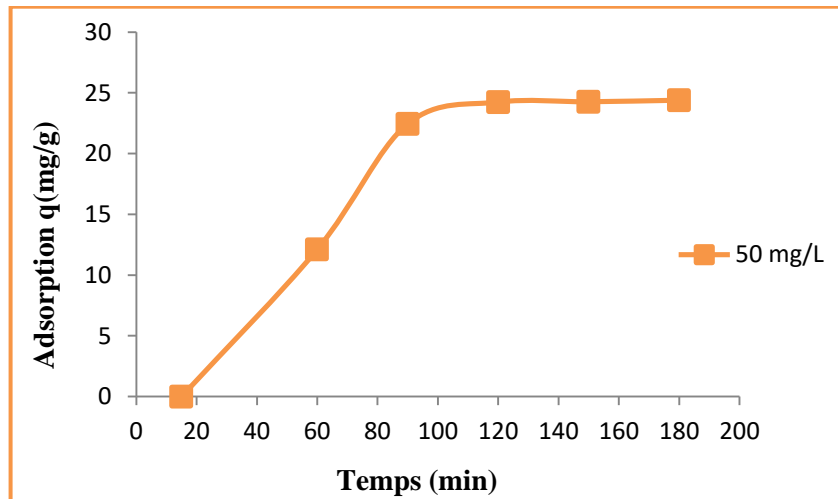
**Figure III.6.** Influence du pH de la solution sur l'adsorption du BCB  
[BCB] = 15 mg/l, temps de contact = 120 min, m = 0,1 g et T=25 °C.

A partir de la **figure III.5**, nous observons que la quantité d'adsorption de MO est faible dans la gamme de pH entre 2 à 6 puis il remonte à 2,3 mg/g à pH = 7 puis il diminue à pH > 7. dans ce cas on peut déduire que la valeur d'adsorption optimale du MO par les grains de tournesol est à pH=7.

Mais dans la **figure III.6**, nous observons qu'il n'y a pas d'effet remarquable de pH sur l'absorption de BCB, on peut déduire que la valeur de pH optimal est égale à 5.

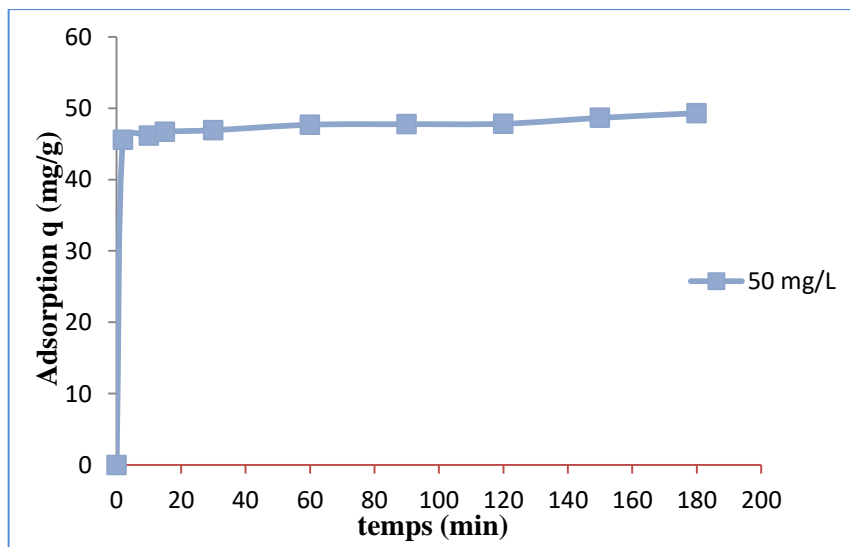
### III.3.3. Effet du temps de contact

De même ces deux paramètres, le temps de contact, ont un effet sur le phénomène d'adsorption. Les résultats obtenues de cet essai ont permis de tracer la courbe **figure III.7** et **figure III.8** pour les adsorbats (MO et BCB) à concentration 50 ppm et à intervalle du temps 0 à 180 minutes.



**Figure III.7.** L'effet du temps de contact sur l'adsorption du MO  
 $m = 0,2$  g et  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

A partir de la **figure III.7**, on observe que l'adsorption augmente progressivement avec le temps de contact qui croît jusqu'à 120 minutes, puis elle se stabilise.

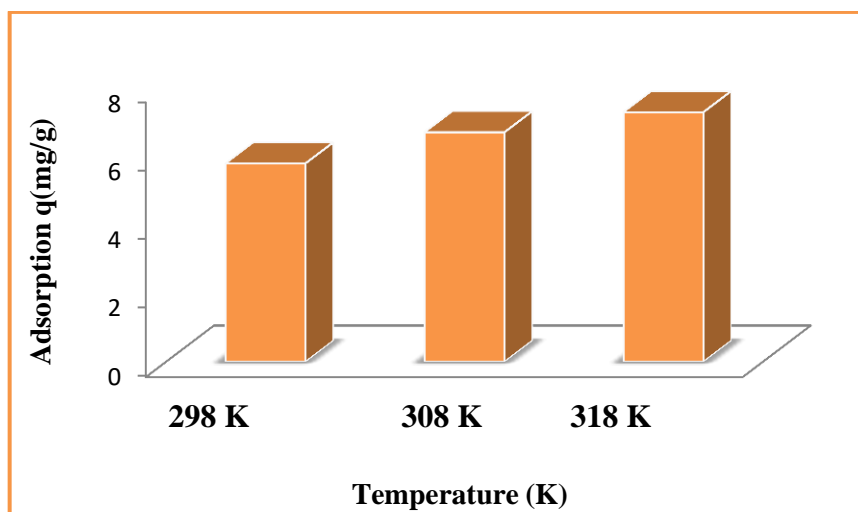


**Figure III.8.** L'effet du temps de contact sur l'adsorption du BCB  
 $m = 0,1$  g et  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

A partir de la **figure III.8**, on observe que l'adsorption augmente très rapidement avec l'augmentation du temps de contact puis elle se stabilise et une grande quantité adsorbée pendant un temps de contact de 10 minutes.

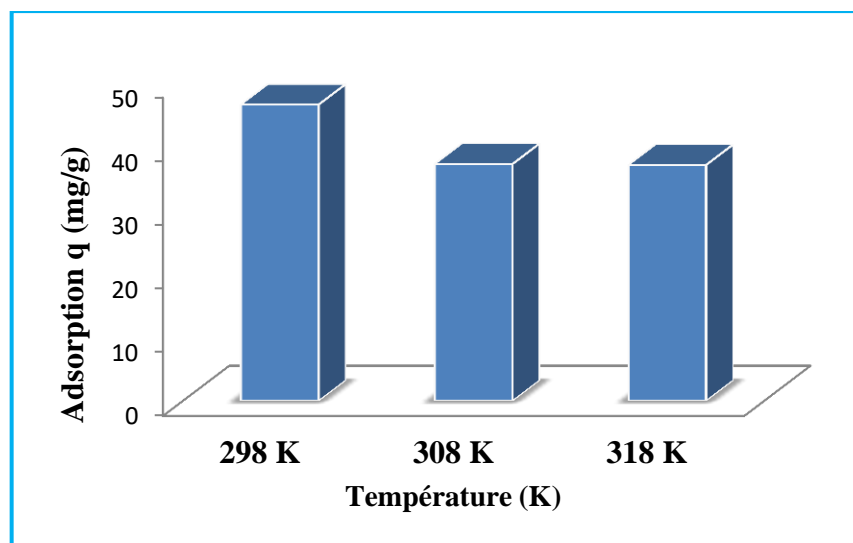
### III.3.4. Effet de la température

Afin d'examiner l'influence de la température sur l'adsorption de MO et BCB, L'effet de la température sur l'adsorption a été étudié à trois températures 298, 308, 318 K et en fixant le volume et la concentration de la solution. Les résultats trouvés sont présentés dans la **figure III.9** et la **figure III.10**



**Figure III.9.** Influence de la température dans la solution sur l'adsorption du MO

Temps de contact = 120 min,  $m = 0,2$  g.



**Figure III.10.** Influence de la température dans la solution sur l'adsorption du BCB

Temps de contact = 120 min,  $m = 0,1$  g

D'après la **figure III.9**, on peut noter que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la température. Ceci peut être expliqué par le renforcement des liaisons entre l'adsorbat MO et les sites actifs de l'adsorbant aux températures les plus élevées et que la mobilité des molécules de l'adsorbat augmente. Le résultat obtenu laisse penser que l'adsorption du MO par les grains de tournesol semble être un phénomène endothermique comme c'est le cas dans les travaux de **Chkkrit and al. (2013) [17]**.

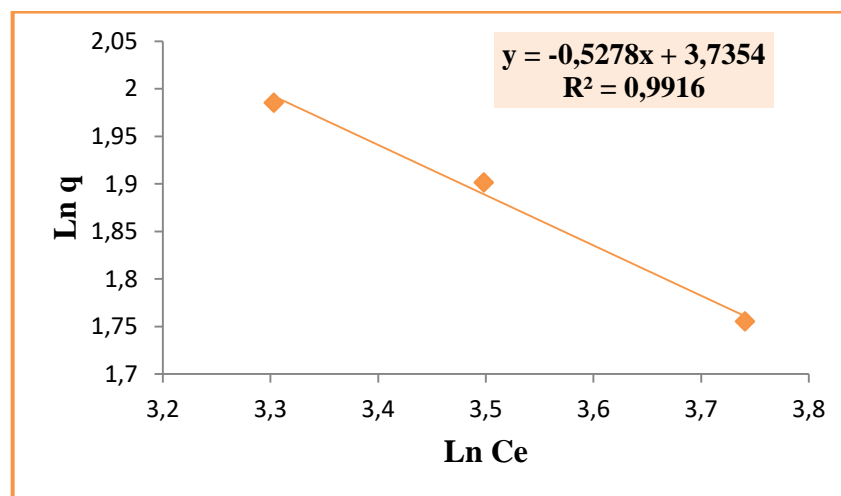
Ou contraire dans le cas de BCB (**figure III.10**), l'adsorption diminue avec l'augmentation de la température (relation inverse). Ceci peut être expliqué par l'affaiblissement des liaisons entre l'adsorbat BCB et les sites actifs de l'adsorbant aux températures les plus élevées et que la mobilité des molécules de l'adsorbat diminue. Le résultat obtenu laisse penser que l'adsorption du BCB par les grains de tournesol semble être un phénomène exothermique.

### III.4. Etude isothermique

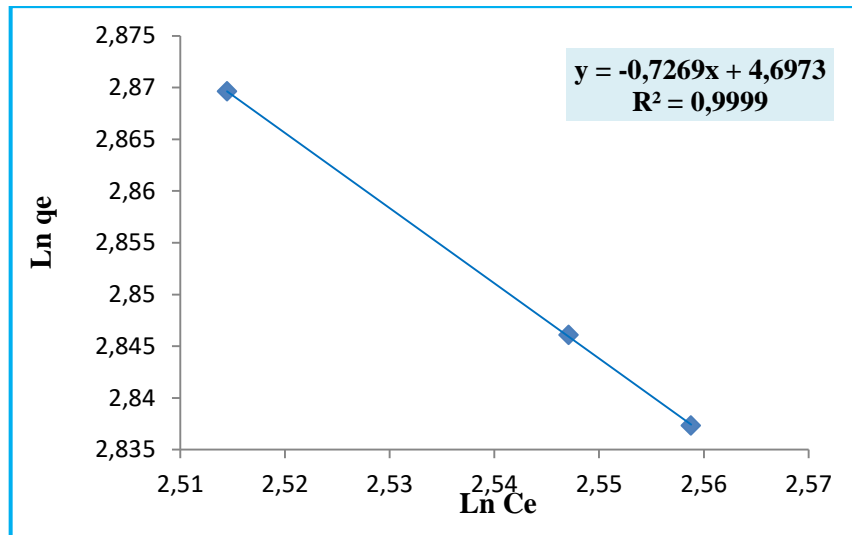
#### III.4.1. Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de **Freundlich** suppose que l'adsorption se produit sur une surface hétérogène par un mécanisme mono ou multicouche d'adsorption [11].

Les résultats obtenus ont permis de tracer les formes linéaires selon le modèle de l'isotherme de **Freundlich** (**figure III.11** et **figure III.12**).



**Figure III.11.** Linéarisation d'isotherme d'adsorption de MO selon le modèle de Freundlich.

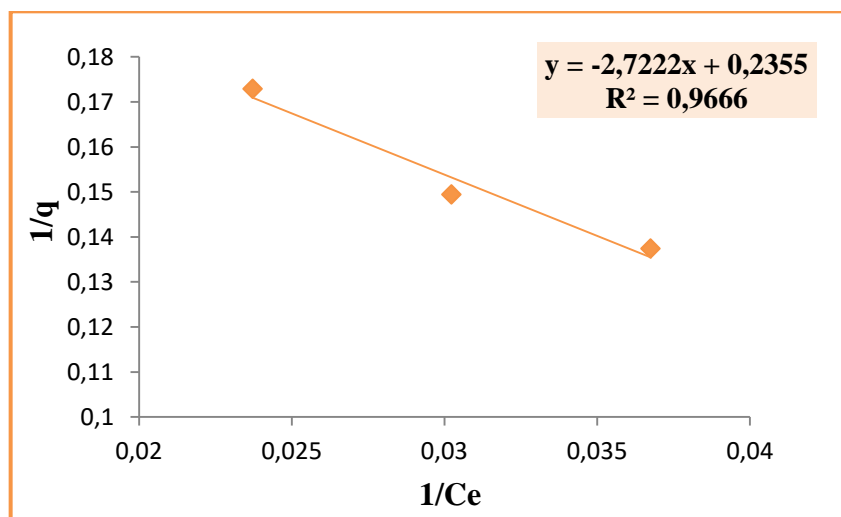


**Figure III.12.** Linéarisation d'isotherme d'adsorption de BCB selon le modèle de Freundlich.

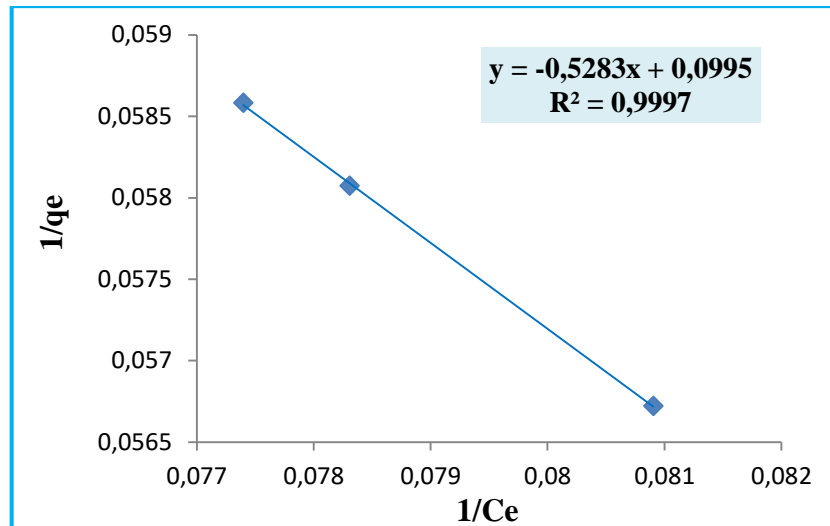
L'estimation des paramètres des isothermes d'adsorption (**figure III.11** et **figure III.12**), obtenus à l'aide de l'équation de **Freundlich** pour tous les cas testés sont présentés dans le **tableau III.1**.

#### III.4.2. Isotherme de Langmuir

Les résultats obtenus ont permis de tracer les formes linéaires selon le modèle de l'isotherme de **Langmuir** (**figure III.13** et **figure III.14**)



**Figure III.13.** Linéarisation d'isotherme d'adsorption de MO selon le modèle de Langmuir.



**Figure III.14.** Linéarisation d'isotherme d'adsorption de BCB selon le modèle de Langmuir.

L'estimation des paramètres des isothermes d'adsorption (figure III.13 et figure III.14), obtenus à l'aide de l'équation de Langmuir pour tous les cas testés sont présentés aussi dans le tableau III.1.

**Tableau III.1 :** Les constantes de différentes isothermes d'adsorption de MO à 318 K et BCB à 298K

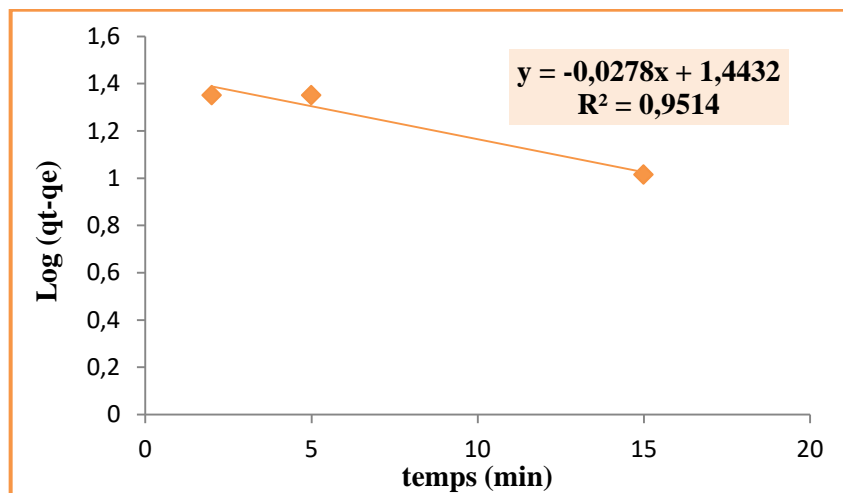
Adsorbats	T (K)	Langmuir			Freundlich		
		q max (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	1/n	$K_F$ ( $\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$ )	$R^2$
MO	318	4,24	0,08	0,9666	0,52	41,90	0,9916
BCB	298	10,05	0,18	0,9997	0,72	109,65	0,9999

Les différents paramètres obtenus, montrent que l'isotherme de Langmuir était le mieux adapté aux résultats expérimentaux avec de coefficient de corrélation ( $R^2$ ) égale à 0,9666 comparé à 0,9916 de l'isotherme de Freundlich, et la capacité d'adsorption maximale calculée de MO était de 4,24 mg/g. Dans le cas de BCB les résultats obtenus montrent que l'isotherme de Freundlich était le mieux adapté aux résultats expérimentaux avec une capacité d'adsorption maximale calculée de BCB était de 10,05 mg/g .

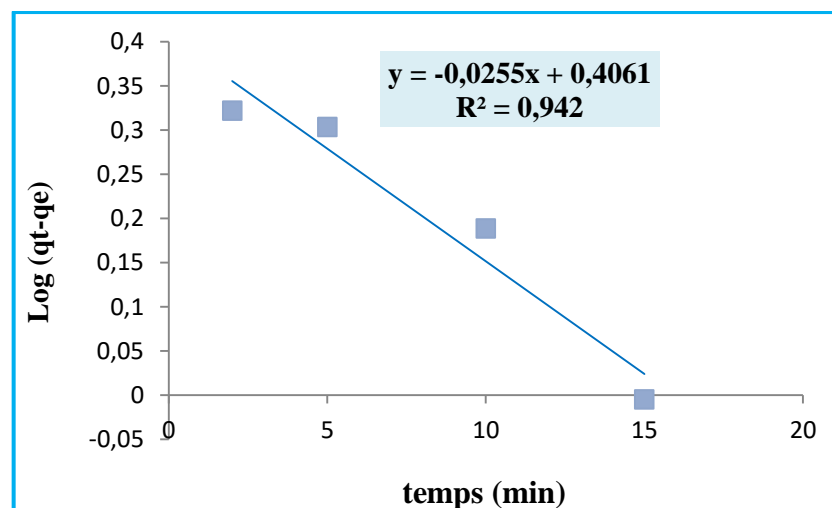
### III.5. Etude cinétique

Le but de cette étude est la détermination l'ordre de cinétique et le modèle qui décrit bien la cinétique d'adsorption du MO et BCB par des grains de tournesol. Afin de calculer les constantes de vitesse d'adsorption du MO et BCB.

Après l'application les deux modèles cinétiques pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Les résultats sont présentés dans les **figures III.15- III.18** et les constantes cinétiques déduites de ces derniers sont présentés dans le **tableau III.2**.



**Figure III.15.** Cinétique d'adsorption de MO à différentes concentrations initiales (à l'aide d'un modèle de pseudo- premier ordre) .



**Figure III.16.** Cinétique d'adsorption de BCB à différentes concentrations initiales (à l'aide d'un modèle de pseudo- premier ordre)

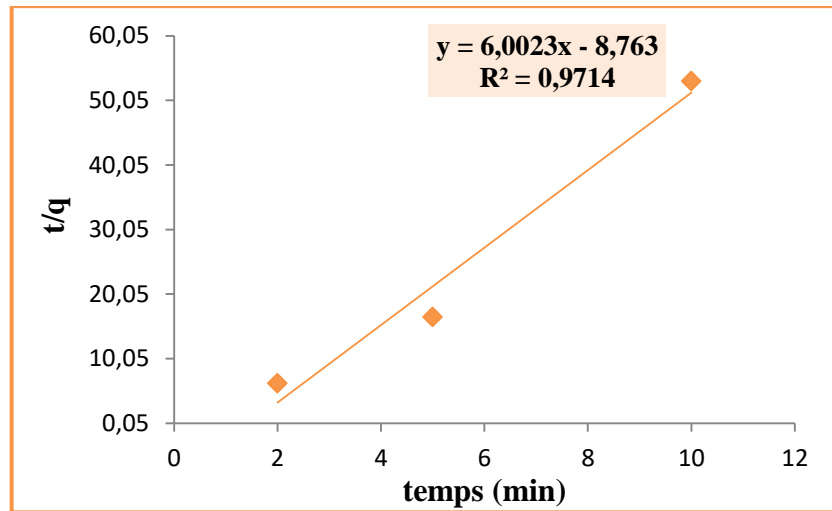


Figure III.17. Cinétique d'adsorption de MO à concentrations = 50 mg/L (à l'aide d'un modèle de pseudo-second ordre)

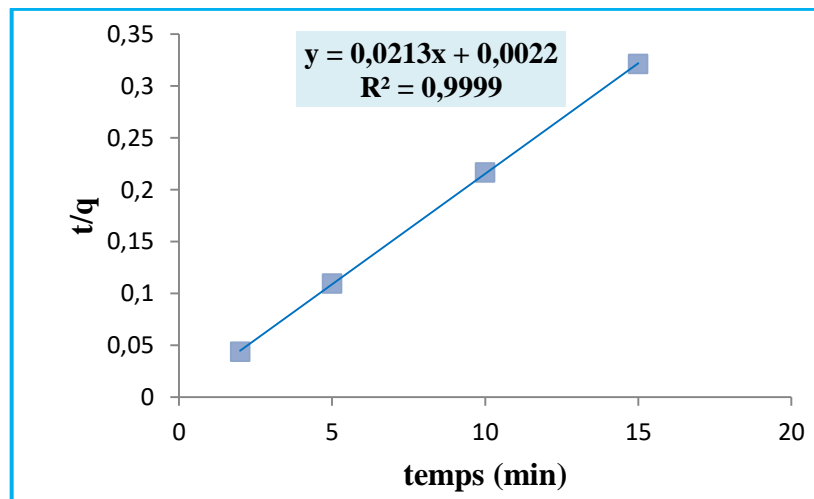


Figure III.18. Cinétique d'adsorption de BCB à concentrations = 50 mg/L (à l'aide d'un modèle de pseudo-second ordre)

Tableau III.2. Paramètres cinétiques d'adsorption de MO et BCB.

Adsorbats	pseudo-premier ordre			pseudo-second ordre		
	qe (mg/g)	K <sub>1</sub> (g/min)	R <sup>2</sup>	qe (mg/g)	K <sub>2</sub> (g /mg . min)	R <sup>2</sup>
MO	27,74	40,027	0,9514	0,166	24,667	0,9714
BCB	2,54	0,022	0,9420	46,948	1,008 E+6	0,9999

A partir le **tableau III.2**, on observe que le coefficient de corrélation calculé de pseudo-premier ordre est inférieure à celui de pseudo-seconde ordre pour l'adsorption des adsorbats (MO et BCB). Ces résultats désignent que le modèle de pseudo-premier ordre est le mieux adapté pour décrire bien la cinétique d'adsorption sur cet adsorbant.

### III.6. Etude comparative

Le résultat de cette partie, portant sur la capacité d'adsorption de MO et BCB sur des grains de tournesol, a été ensuite comparé aux autres études utilisant le même adsorbant.

Le **tableau III.3** regroupe quelques paramètres comparatifs d'adsorption tels que le temps d'équilibre, le pH optimal et le type de modèle cinétique.

**Tableau III.3.** Etude comparative de l'adsorption de MO sur différents adsorbants.

Adsorbant	pH optimale	Temps d'équilibre	q max (mg/g)	Modèle cinétique	Réf
Déchets des grains de tournesol	7	180 min	4,24	pseudo-second ordre	Cette étude
Sable olivier	6	60 min	1,47	pseudo-second ordre	[18]
Cendre	6	40 min	3,62	pseudo-second ordre	[19]
Charbon actif	2	60 min	1,50	pseudo-second ordre	[20]

**Tableau III.4.** Etude comparative de l'adsorption de BCB sur différents adsorbants.

Adsorbant	pH optimale	Temps d'équilibre	q max (mg/g)	Modèle cinétique	Réf
Déchets des grains de tournesol	5	10 min	10,05	pseudo-second ordre	Cette étude
Résidu de téréphatalat de diméthyle	-	48 h	13,00	pseudo-second ordre	[21]
Argile naturelle	-	8 h	42,00	pseudo-second ordre	[22]
Nanutube de carbon mangantique à parois multiples	-	6 h	20,50	pseudo-second ordre	[23]

Les résultats différents de la comparaison, on peut dire que notre biosorbant utilisé dans cet étude possède une capacité d'adsorption favorable et acceptable et dans une courte période par rapport les autres adsorbants cités dans le **tableau III.3 et III.4**.

Donc l'adsorbant utilisé dans notre étude donne un avantage économique et technique à remplacer en l'absence d'autres meilleurs adsorbants.

---

## *Conclusion générale*

---

Ils existent plusieurs techniques pour l'élimination de la pollution des eaux usées chargées en colorants textiles. L'adsorption est considérée comme l'une des techniques de traitement le plus utilisée pour éliminer les composés organiques en général de l'eau.

Nous avons étudiée l'influence des différents paramètres liés, au milieu réactionnel, qui permet d'optimiser les conditions d'adsorption du méthyle orange et le bleu crésyl brillant sur les déchets des grains de tournesol comme biosorbant naturel.

Les résultats obtenus nous ont permis d'avancer les conclusions suivantes :

- La masse d'adsorbant optimale dans la solution aqueuse pour le MO est de 0,2 g et pour le BCB est de 0,1 g. Le pH est égale à 7 pour MO et 5 pour BCB.
- La quantité d'adsorption du MO et du BCB augmente progressivement avec le temps de contact. Le temps de contact est estimé à 90 min pour le MO et à 10 min pour le BCB.
- La quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la température pour l'adsorbat MO au contraire dans le cas de BCB où la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la température.
- Les résultats ont montré également que le modèle de **Freundlich** décrit mieux l'isotherme d'adsorption du MO sur le poudre des déchets des grains de tournesol, avec une capacité d'adsorption maximale  $q_{\max} = 4,25$  mg/g. de même pour le BCB les résultats obtenus montrent que l'isotherme de **Freundlich** était le mieux adapté aux résultats expérimentaux avec une capacité d'adsorption maximale  $q_{\max} = 10,05$  mg/g .
- La cinétique d'adsorption pour les deux colorants suit le modèle cinétique du pseudo- second ordre avec des coefficient de corrélation ( $R^2 \geq 0,9714$  pour MO et  $R^2 \geq 0,9999$  pour BCB).

Nous pouvons dire que les déchets des grains de tournesol sous forme de poudre, peuvent être comme même utilisés comme un adsorbant pour l'élimination du colorant méthyle orange par rapport au bleu de crésyl brillant comparés et aux autres adsorbants de quelques travaux antérieurs. Il est avantageux de noter sa disponibilité et son utilisation à faible coût.

Enfin, pour enrichir ce travail, on recommande:

- Caractérisation par différentes techniques d'analyse (analyse par microscopie optique, analyse par infrarouge, etc...).
- Utilisation de ce biosorbant pour l'élimination d'autres polluants organiques et inorganiques.
- Amélioration de la capacité de ce biosorbant par un traitement chimique.

---

## *Références bibliographiques*

---

- [1] : **Berkane N., (2019)** «Développement caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution », Thèse de doctorat en chimie de l'environnement, Université de Tizi-Ouzou, Algérie.
- [2]: **Idrissi M., Miyahl Y., Benjellounl Y., Chaouch M., (2016)** «Degradation of crystal violet by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/Clay catalyst with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>», Journal of material and environment science, Vol. 7, 50-58.
- [3]: **Ackacha M.A., Drmoon M., (2012)** « Effect of important selected parameters on adsorption capacity of brilliant cresyl blue dye onto novel adsorbent: Tamarix aphylla leaves», IPCBEE, Vol 48, 71-75.
- [4]: **Ben Mansour H., Boughzala O., Dridi D., Barillierl D., Chekir-Ghedira L., Mosrati R., (2011)** « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement » Journal of Water Science, Vol. 24, 209-238.
- [5]: **Bentahar Y., (2016)** « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse » Thèse Doctorat en Génie des Matériaux et de l'Environnement, Université de Nice-Sophia –Antipolis, Côte d'Azur.
- [6]: **Bouanimba N., (2014)** « Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub> », Thèse doctorat en chimie physique et analytique, Université de Constantine 1, Algérie.

- [7]: **Pradeau J.V., (2015)** « Les matières colorantes au sein des systèmes techniques et symboliques au Néolithique (VIe et Ve millénaires BCE) dans l'arc liguro-provençal », Thèse doctorat en environnement, Université Nice Sophia-Antipolis, Côte d'Azur.
- [8]: **Belay K., Hayelom A., (2014)** « Removal of Methyl Orange from Aqueous Solutions Using Thermally Treated Egg Shell (Locally Available and Low Cost Biosorbent) », Journal of Innovation and Scientific Research, Vol. 8, 43-49.
- [9]: **Pourreza N., Mirzajani R., Taghizadeh B.M., (2016)** «Removal of brilliant cresyl blue from aqueous solutions using modified zirconia nanoparticles as an adsorbent under ultrasonic action», Journal homepage, Vol. 57, 28999-29006.
- [10]: **Trabelsi H., (2014)** « Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse », Thèse doctorat en chimie, Université de Monastir, Tunisie.
- [11]: **Bousnoubra I., (2017)** «Contribution à l'élimination de colorants (Vert méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO» Thèse doctorat en chimie analytique, Université de Constantine, Algérie.
- [12]: **Gouarir B., (2011)** «Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux» Mémoire de magister en chimie Université de Constantine 1, Algérie.
- [13]: **Moubarak F., Atmani R., Maghr I., El-Kouali M., Talbi M., Bouamrani M.L., Salouhi M., Kenz A., (2014)**, «Elimination of methylene blue dye with natural adsorbent banana peels powder », Global journal of science frontier research, Vol. 14, 38-44.
- [14]: **Barka N., (2004)** « Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif », Diplôme d'Etudes Supérieures Approfondies en Chimie Analytique, Université de Ibn Zohr, Agadir, Maroc.
- [15]: **Rouessac F., Rouessac A., (2004)** « Analyses chimique, méthode et technique instrumentales modernes », 6<sup>ème</sup> Edition, Dunod, France.

- [16]: **Clervil E., (2007)** «Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux», Ingénierat en Génie Civil, Université de Quisqueya, Port-au-Prince, Haïti.
- [17]: **Chkkrit U., Songsak S., (2013)** « Removal of methyl orange from aqueous solutions by adsorption using chitosan intercalated montmorillonite », Journal of science and technology, Vol. 35, 451-459.
- [18]: **Mohammed B.W., Abd-Asslam T.A., (2016)** «Equilibrium and Kinetic Studies of Biosorption of Methyl Orange dye from Aqueous Solution onto Dodonaea Angustifolia (sand olive) Tree », Article, Vol. 18, 156-173.
- [19]: **Mittal A., Arti M., Kaur D., Mittal J., Kurup L., (2007)** «Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of methyl Orange from wastewaters using waste materials», Journal of hazardous materials, Vol. 148, 229-240.
- [20]: **Suchada S., Saleewiew S., Chawalit S., Sirilak S., Nattinan T., Natnicha S., Rattikan P., Prachart W., (2020)** « Application of agricultural waste activated carbon prepared from sugarcane leaves for methyl orange removal in aqueous solution», Journal of food and applied bioscience, Vol. 8, 1–18.
- [21]: **Guclu G., (2010)** «Removal of basic dyes from aqueous solutions by dimethyl terephthalate distillation residue», Journal Desalination, Vol. 259, 53–58.
- [22]: **Guclu G., Iyim T.B., (2009)** «Removal of basic dyes from aqueous solutions using natural clay», Journal, Vol. 249, 1377–1379.
- [23]: **Gong J., Wang B., Gouang M.Z., Yung C., Niu C., Niu Q., Zhou W., Lang Y., (2009)** «Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wallcarbon nanotube nanocomposite as adsorbent», Journal of hazardous materials, Vol. 164, 1517-1522.

---

## *Annexes*

---

**Annexe 1** : Solutions mère du MO (1000 ppm).



**Annexe 2** : Solution mère du BCB (1000 ppm).



Annexe 3 : Préparation du biosorbant.



Plante locale brut



1- Lavage avec eau robinet + eau distillé



2-Sechage avec étuve à 105C° pendant 24h



3- Broyage



4- Tamisage



Biosorbant préparé

**Absorbance :** l'absorbance d'une solution, notée  $A$ , est une grandeur physique qui mesure la quantité de lumière absorbée en fonction de la lumière qui traverse un échantillon de solution. L'absorbance n'a pas d'unité et qui dépend de la longueur d'onde de la lumière et de la concentration de l'espèce colorée de la solution.

**Biosorption:** est définie comme étant la capacité des matériaux biologiques à accumuler les métaux lourds des eaux usées à travers différents types de biosorbants comme les déchets agroalimentaires, agricoles et industriels. Il peut également être défini comme des interactions physico-chimiques entre les biosorbants et les ions de métaux lourds.

**Coagulation :** est un procédé chimique de traitement de l'eau permettant, par ajout d'un coagulant comme le sulfate d'alumine ou le chlorure ferrique, de réduire les charges négatives portées par les particules en suspension dans l'eau (colloïdes). Leur agglomération est alors rendu possible, suivi du phénomène de floculation puis de précipitation.

**Filtration :** est un procédé physique permettant de séparer les substances solides en présentes solution dans un liquide. La filtration se fait à travers des substances poreuses, calibrée pour ne retenir que les particules d'une certaine taille.

**Systèmes à batch :** les systèmes à batch sont systèmes physico-chimique, qui effectuent le traitement de façon discontinue, c'est à dire avec différentes opérations successives dans un seul réacteur de volume fixe, selon la séquence du temps appropriée.

## عنوان المذكرة : دراسة مقارنة للتخلص من OM و BCB على مادة حيوية محلية خام

المؤطر: د. بوداود أسماء

الإسم: وسيلة  
جميلة

اللقب: بن يعقوب  
بن الطيرش

**ملخص:** إن الهدف الرئيسي لهذا العمل هو دراسة ظاهرة الامتزاز لإزالة ملوثين: الميثيل البرتقالي وأزرق الكريزيل اللامع من المياه المستعملة بواسطة ممتز طبيعي نباتي محلي وهو قشور بذور دوار الشمس. تتم دراسة إزالة الصبغة بواسطة قشور بذور دوار الشمس عن طريق تغيير العوامل المؤثرة مثل كتلة الممتز وزمن التلامس والتركيز الأولي ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة، تظهر النتائج أن هذا النوع من بذور دوار الشمس هو ممتز جيد لهذا النوع من الملوثات. أظهرت الدراسة الحركية أن الامتزاز سريع وأن النتائج التجريبية قد تم تقديمها بشكل جيد من قبل نموذج الطلب الثاني الزائف. تبين الدراسة المتساوي الحرارة للامتزاز أن نموذج لونغمير و فراندليش قاما بوصف أفضل لامتزاز الميثيل البرتقالي وأزرق الكريزيل اللامع على التوالي. مع كمية للامتزاز قصوى تقدر ب 4,24 و 10,05 مع/غ لكل من الميثيل البرتقالي و أزرق الكريزيل اللامع على التوالي.  
**كلمات مفتاحية:** ميثيل البرتقال ، أزرق كريزيل اللامع، الامتزاز. ملوث، ممتز حيوي .

**Memory title: Comparative study of the elimination of OM and BCB on a raw local biomaterial.**

**Name: BENYAGOUR  
BENTIRECHE**

**First name: Wassila  
Djamila**

**Directed by: Dr BOUDAOU D Asma**

**Abstract:** The main objective of this work is to study the adsorption phenomenon of removing the Methyl orange MO and Brilliant cresyl blue BCB pollutants from the wastewater by a local plant natural, the sunflower seed waste.

Sunflower seeds study deodorant by altering factors such as the mass of the amulet, contact time, initial concentration, and PH and temperature effect. The kinetic study showed that adsorption was rapid and that experimental results were well presented by the pseudo second order model.

The isothermal study of adsorption shows that the Langmuir and Freundlich models were better described the adsorption of MO and BCB, respectively. With the highest adsorption 4, 24 and 10,05 mg/g, respectively for MO and BCB dyes, respectively from water.

**Key words:** Methyl orange, Brilliant cresyl blue, Adsorption, Pollutant, Biosorbent.

**Titre du mémoire : Etude comparative de l'élimination de MO et BCB sur un biomatériau local brut**

**Nom: BENYAGOUR  
BENTIRECHE**

**Prénom: Wassila  
Djamila**

**Encadreur: Dr BOUDAOU D Asma**

**Résumé :** L'objectif principal de ce travail est d'étudier le phénomène d'adsorption de l'élimination des polluants : Methylorange MO et bleu de crétyl brillant BCB des eaux usées par une plante naturelle locale, les déchets des graines de tournesol.

L'élimination des colorants par les déchets des graines de tournesol est étudiée en modifiant les facteurs d'influence tels que la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale et le pH et l'effet de la température. Les résultats montrent que ce type des déchets est un bon adsorbant pour ce type de polluants.

L'étude cinétique a montré que l'adsorption est rapide et les résultats expérimentaux sont bien présentés par le modèle de pseudo-second ordre. L'étude isothermique de l'adsorption montre que les modèles de Langmuir et Freundlich ont mieux décrit l'adsorption de MO et de BCB, respectivement. Avec des capacités d'adsorption maximale de 4,24 et 10,05 mg/g, respectivement pour les colorants MO et BCB, respectivement à partir de l'eau.

**Mots clés :** Méthyleorange, Bleu de crétyl brillant, Adsorption, Polluant, Biosorbant.