



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



Université Amar Telidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES

PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par : **Helloub Abdelkader**

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des Procédés

OPTION : Génie des Procédés des Matériaux

Thème

**Etude de l'adsorption physico chimique d'un
polluant par un biomatériau local**

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Dr. BOUDAUD Asma	MCA	Président
Dr. GHERBIA Abdelali	MCA	Examineur
Dr. GUERMIT Mounira	MCB	Rapportrice

Promotion : JUIN 2024

Dédicaces

*Au nom de **Dieu**, le Généreux en dons et en bienfaits, que la paix et les bénédictions soient sur son **prophète Muhammad**, le meilleur des êtres, le maître de l'existence.*

*Louange à **Dieu** qui m'a guidé pour accomplir cette œuvre par sa grâce et sa faveur.*

Je dédie ce travail :

*À la source qui ne tarit jamais de générosité, à celle qui a tissé mon bonheur, **ma chère mère**.*

*À la lumière qui a éclairé mon chemin, à celui qui a consacré des années d'efforts pour que je gravis les échelons du succès, **mon cher père**, que tu restes pour nous une richesse.*

*À ceux avec qui j'ai partagé ma peine et ma joie, **mes frères et sœurs**.*

*À ceux qui m'ont accompagné et à ceux avec qui nous avons uni nos forces pour cueillir la fleur de la connaissance, à **mes chers amis**.*

Helloub Abdelkader

Remerciements

*En tout premier lieu, je remercie **Dieu**, tout puissant, de m'avoir donné la force, la santé et la volonté pour mener à terme ma formation et accomplir ce travail de recherche.*

*J'exprime mes sincères reconnaissances et les plus vifs remerciements à ma directrice de mémoire, **Dr. GUERMIT Mounira**, Maître de Conférences B à l'université de Laghouat, pour sa Patience, sa rigueur et sa disponibilité durant ma préparation de ce mémoire.*

*je remercie les membres du jury : **Dr. BOUDAOU D Asma**, Présidenet, et **Dr. GHERBIA Abdelali**, Examineur, d'avoir accepté de juger ce modeste travail.*

*je tien à remercier aussi **Pr. Benalia Mokhtar**, Chef de département, **Dr. Tounsi Aissa**, Adjoint chef.*

Enfin, un grand et sincère merci à ceux qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce précieux travail.

Sommaire

Dédicaces	
Remerciements	
Sommaire	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	01
Chapitre I : Généralités	03
I.1. Introduction	03
I.2. Les eaux usées	03
I.2.1. Définition	03
I.2.2. Origine des eaux usées	03
I.2.3. Impact sur l'environnement et la santé humaine	04
I.3. Généralités des pollutions	05
I.3.1 -Définition	05
I.3.2. Types de pollution	05
1.4. Traitement des eaux	06
1.4.1. Traitement primaire	06
1.4.2. Traitement secondaire	07
1.4.3. Traitement tertiaire	07
I.5. Les colorants	07
I.5.1. Généralités sur les colorants	07
I.5.2. Classification	08
I.5.3. Toxicité sur la santé humaine :	11
I.6. Adsorption	12
I.6.1. Définition de l'adsorption	12
I.6.2. Type d'adsorption	12
I.6.3. Paramètres influençant l'adsorption	14
I.6.4. Isotherme d'adsorption	14
I.6.4.1. Capacité d'adsorption	14
I.6.4.2. Le concept de l'isotherme d'adsorption	15
I.6.4.2.1. Isotherme de Langmuir	15

I.6.4.2.2. Isotherme de Freundlich	16
I.6.4.3 Classification des isothermes d'adsorption	17
I.6.5. Cinétique d'adsorption	18
I.6.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre	18
I.6.5.2. Modèle de pseudo- second ordre	18
Chapitre II : Matériels et méthodes	20
II.1. Introduction	20
II.2. Matériel et réactifs utilisés	20
II.3. Bleu de méthylène (BM)	21
II.4. Les résidus de raisin (grappes)	23
II.4.1. Présentation du biomatériau étudié	23
II.4.2. Préparation de l'adsorbant	23
II.5. Dosage du BM par spectroscopie UV-Visible	24
II.5.1. Détermination de la longueur d'onde du BM	25
II.5.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	25
II.5.3. Détermination de la teneur du BM	26
II.6. Essais d'adsorption	26
II.6.1. Effet de la masse de l'adsorbant	26
II.6.2. Influence du pH de solution	27
II.6.3. Effet du temps de contact et de la concentration initiale	27
II.6.4. Effet de la température	27
Chapitre III : Résultats et discussion	28
III.1. Introduction	28
III.2. Optimisation de l'adsorption	28
III.2.1. Effet de la masse d'adsorbant	28
III.2.2. Effet du pH de la solution	29
III.2.3. Effet du temps de contact	29
III.2.4. Effet de la concentration initiale	30
III.2.5. Effet de la température	31
III.3. Etude cinétique	32
III.4. Etude de l'isotherme d'adsorption	34
III.5. Etude comparative	36
Conclusion générale	37

Sommaire

Références bibliographiques	38
Résumé	

Liste des abréviations

Symbole	Désignation
C	Concentration de soluté
C ₀	Concentration initiale de soluté
C _e	Concentration de soluté retenue à l'équilibre
K	Constante d'équilibre
K _d	Coefficient de distribution
K _F	Constante de Freundlich
K _L	Constante de Langmuir
m	Masse
n	Exposant du modèle de Freundlich
pH	Potentiel d'Hydrogène
q	Quantité de soluté
q ₀	Quantité initiale de soluté
q _e	Quantité de soluté retenue à l'équilibre
q _m	Quantité maximale de soluté
q _t	Quantité en soluté à chaque temps
BM	Bleu de méthylène
RRG	Résidus de raisin (grappes)
t	Temps de contact
T	Température
UV-Visible	Spectrophotométrie d'absorption de l'ultraviolet et du visible.
v	Vitesse
V	Volume de solution
λ	Longueur d'onde

Liste des figures

N°	Titre	Page
Figure 1.1:	Schéma du processus d'adsorption	12
Figure 1.2:	Classification des isothermes d'adsorption	17
Figure II.1:	Aspect des résidus de raisin (grappes) avant broyage.	23
Figure II.2:	Aspect des résidus de raisin (grappes) après préparation.	24
Figure II.3:	La courbe d'étalonnage du BM.	26
Figure III.1 :	Influence du la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène	28
Figure III.2 :	Influence du pH de la solution sur l'adsorption du bleu de méthylène	29
Figure III.3 :	L'effet du temps de contact et la concentration initiale sur l'adsorption du BM	30
Figure III.4 :	Influence du la concentration initiale sur l'adsorption du BM	31
Figure III.5 :	Influence du la Température dans la solution sur l'adsorption du BM.	32
Figure III.6 :	Cinétique d'adsorption de BM à différentes concentrations initiales selon le modèle pseudo-premier ordre à 318K.	33
Figure III.7 :	Cinétique d'adsorption de BM à différentes concentrations initiales selon le modèle pseudo-second ordre à 318K.	33
Figure III.8 :	Linéarisation d'isotherme d'adsorption de BM selon le Modèle de Langmuir.	35
Figure III.9 :	Linéarisation d'isotherme d'adsorption de BM selon le Modèle de Freundlich	35

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
Tableau I.1:	Principaux groupements chromophores et auxochromes.	08
Tableau I.2:	Classification des colorants selon leurs structures chimiques	10
Tableau I.3:	Principales critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique	13
Tableau II.1:	Réactifs utilisés et leurs propriétés	21
Tableau II.2:	Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène	22
Tableau III.1 :	Paramètres cinétiques d'adsorption de BM à 318K.	33
Tableau III.2:	Les constantes de différentes isothermes d'adsorption de BM à 293 K	36
Tableau III.3:	Etude comparative de l'adsorption de BM sur différents adsorbants	36

Introduction

L'eau est le secret de la vie pour les humains et les autres êtres vivants. C'est le composé essentiel dans chaque cellule vivante, et sans lui, la vie est impossible. Il est utilisé dans de nombreux domaines de la vie quotidienne

Suite à la révolution industrielle, le problème de la pollution est apparu, affectant les humains et l'environnement en raison du déversement des déchets liquides industriels. Les produits chimiques sont utilisés dans les usines pour produire des produits de nettoyage, des médicaments, des produits cosmétiques, etc... Ils sont également utilisés dans l'agriculture et d'autres applications multiples. Il n'est pas surprenant que certains de ces produits chimiques se dispersent sur de longues distances et polluent largement les plans d'eau en raison de concentrations élevées de nombreux polluants chimiques, tels que les colorants utilisés dans l'industrie textile, et autres.

L'épuration de l'eau est devenue un problème majeur pour de nombreux chercheurs et organismes de protection de l'environnement. La plupart de la pollution de l'eau est causée par des produits chimiques provenant de différentes industries, entre autres les colorants et les polluants chimiques issus de la dégradation des colorants utilisés dans l'industrie textile. Les colorants sont parmi les plus grandes et les plus importantes composantes organiques utilisées dans les industries chimiques dans le monde. La plupart des colorants dans l'environnement sont difficiles à les décomposer et à les éliminer.

De nombreuses études ont été menées ces dernières années pour développer diverses méthodes et techniques physiques, chimiques et biologiques pour réduire et éliminer la pollution de l'eau par les colorants. Ces techniques comprennent les processus de précipitation, l'adsorption, la séparation membranaire, l'oxydation chimique, l'échange ionique, le traitement aérien et non aérien, etc...

L'adsorption est l'une des techniques les plus importantes en raison de son efficacité élevée et de sa simplicité de mise en œuvre, ainsi que de son coût économique moindre. De nombreux chercheurs se sont récemment tournés vers le développement de nouveaux adsorbants en utilisant certains matériaux d'origine naturelle. Il n'y a pratiquement aucune industrie aujourd'hui qui n'a pas une unité de traitement des

effluents liquides avant leur rejet dans l'environnement.

L'Algérie est riche en ressources forestières qui ont contribué au développement économique national. Une quantité considérable de matériaux lignocellulosiques, tels que les résidus de raisin (grappes), qui constituent par la suite des déchets qui peuvent être néfaste pour l'environnement. [1]

Comme notre région possède une quantité énorme de raisins, en conjonction avec des recherches diverses ici et là sur les matériaux lignocellulosiques, nous a incités à explorer la valorisation des déchets de raisin. Cependant, la question qui se pose est la suivante : est-il possible que les déchets de raisin éliminent le colorant méthylène des eaux? C'est ce que nous aborderons dans cette étude.

Cette étude vise à exploiter les déchets d'une matière première abondante, à savoir les déchets de raisin, pour éliminer le colorant organique, telle que le bleu de méthylène de l'eau. Pour atteindre cet objectif, le mémoire est organisé selon ce plan :

La partie théorique présente les notions générales sur la pollution, les colorants, la technique d'adsorption en citant ainsi les différents types d'adsorption et les paramètres influençant l'adsorption.

La partie expérimentale décrit la méthodologie expérimentale suivie pour la préparation l'adsorbant (à savoir les déchets de raisin), le dosage du colorant choisi, le bleu de méthylène, et l'optimisation des différents facteurs du procédé testé.

La troisième partie est consacrée à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions.

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

Chapitre I :

Généralités

I.1. Introduction

Dans ce premier chapitre, nous présentons un aperçu théorique sur les eaux usées, la pollution, les colorants, le procédé d'adsorption, les types d'adsorption et les paramètres influençant la capacité d'adsorption.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution ou décoloration sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, photodégradation, les procédés membranaires et l'adsorption.

I.2. Les eaux usées

I.2.1. Définition

Les eaux résiduaires urbaines (ERU), ou eaux usées, sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine. Une eau usée est généralement un mélange de matières polluantes répondant à ces catégories, dispersées ou dissoutes dans l'eau qui a servi aux besoins domestiques ou industriels. Donc sous la terminologie d'eau résiduaire, on groupe des eaux d'origines très diverses qui ont perdu leurs puretés ; c'est-à-dire leurs propriétés naturelles par l'effet des polluants après avoir été utilisées dans des activités humaines (domestiques, industrielles ou agricoles). [2]

I.2.2. Origine des eaux usées

On peut classer comme eaux usées, les eaux d'origine urbaines constituées par des eaux ménagères (lavage corporel et du linge, lavage des locaux, eaux de cuisine) et les eaux vannes chargées de fèces et d'urines ; toute cette masse d'effluents est plus ou moins diluée par les eaux de lavage de la voirie et les eaux pluviales. Peuvent s'y ajouter suivant les cas les eaux d'origine industrielle et agricole. L'eau, ainsi collectée dans un réseau d'égout, apparaît comme un liquide trouble, généralement grisâtre, contenant des matières en suspension d'origine minérale et organique à des teneurs extrêmement variables. En plus des eaux de pluies, les eaux résiduaires urbaines sont principalement d'origine domestique mais peuvent contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle d'extrême diversité.

Donc les ERU sont constituées par :

- Des eaux résiduaires ou eaux usées d'origine domestique, industrielle et/ou agricole
- Des eaux pluviales ou de ruissellement urbain. [2]

I.2.3. Impact sur l'environnement et la santé humaine

Les eaux usées rejetées dans les milieux aquatiques sans traitement préalable peuvent occasionner des dégâts irréversibles sur la santé du vivant et sur les écosystèmes. [3]

• Sur l'environnement

Le déversement des eaux usées directement dans l'environnement cause de nombreux dangers pour la survie des organismes vivants et l'équilibre écologique. Par exemple la présence de quantités excessives d'azote et de phosphore engendre un phénomène appelé eutrophisation, qui favorise la prolifération de végétaux et diminue la quantité d'oxygène dissous, ce qui provoque à long terme la mort de nombreux organismes vivants au sein du milieu aquatique (poissons, crustacés, etc...).

La présence des éléments traces métalliques comme le mercure et l'arsenic dans ces eaux peut avoir un impact négatif sur les organismes vivants les plus fragiles en raison de leur toxicité même à faibles doses, provoquant des dysfonctionnements et des troubles dans leurs fonctions physiologiques (nutrition, respiration et reproduction).

La qualité de l'eau des nappes phréatiques peut être également dégradée par l'infiltration des eaux usées à travers le sol, qui permet la migration des polluants présents dans ces eaux usées vers les eaux souterraines. [3]

• Sur la santé humaine

L'eau est un élément indispensable à la vie humaine. L'insuffisance ou la mauvaise qualité de l'eau est à l'origine de nombreuses maladies dans le monde, notamment dans les pays en développement où 80% des maladies sont dues à l'eau. Les maladies hydriques peuvent être classées selon catégories différentes :

- Maladies transmises par l'eau (parasites, bactéries, virus) Infections de la peau et des yeux, dues au manque d'eau
- Maladies causées par un organisme aquatique invertébré
- Maladies causées par un insecte fourmillant à proximité de l'eau.

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), chaque année 4 milliards de cas de diarrhée, en plus des millions d'autres cas de maladies, sont liés à un manque d'accès à l'eau propre pour la consommation humaine. Chaque année, il y a 1,7 million de personnes qui meurent à la suite de diarrhées, la plupart étant des enfants âgés de moins de cinq ans. La santé humaine est gravement touchée par les maladies liées à l'eau, de même que par la pollution due à des rejets de produits chimiques dans l'eau issus des différentes activités humaines. D'après l'UNICEF 60% de la mortalité infantile dans le monde est due à des maladies infectieuses ou parasitaires, majoritairement liées à la pollution de l'eau. [3]

I.3. Généralités des pollutions

I.3.1 Définition

La pollution d'une eau superficielle est la dégradation de sa qualité en modifiant ses propriétés physiques, chimiques et biologiques. Les effets indésirables de ce phénomène sur les organismes vivants ont fait l'objet de nombreux travaux. Cette pollution provient de plusieurs sources d'origine anthropique, les principales sont :

- Urbaines (activités domestiques ; eaux d'égout, eaux de cuisine...)
- Agricoles (engrais, pesticides)
- Industrielles (agroalimentaire, chimie-pharmacie, pétrochimie, raffinage...). [4]

I.3.2. Types de pollution

Trois grandes familles caractérisent la pollution :

a- Pollution physique

Elle résulte de différents éléments solides entraînés par les rejets domestiques et industriels. On distingue :

- **Pollution solide** : elle provient des particules solides apportées par les eaux industrielles ainsi que les eaux de ruissellement et issue des décharges de déchets à ciel ouvert.

- **Pollution thermique** : causée généralement par les eaux des circuits de refroidissement des usines, en effet tout changement de température de l'eau a des

conséquences significatives sur l'équilibre écologique du milieu aquatique naturel et la survie des organismes vivants.

- **Pollution radioactive** : liée aux rejets des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires ainsi que les usines de traitement de déchets radioactifs

b- Pollution chimique

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques. Ce type de pollution regroupe les solvants, les métaux (Zn, Pb, Cd,.....), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les produits pharmaceutiques, les pesticides, les sels, etc...[5]

c- Pollution microbiologique

Elle provient de plusieurs sources comme les rejets des hôpitaux, l'agriculture ainsi que les rejets d'eaux usées. L'eau se charge alors de microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasites) qui peuvent être dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine. [5]

1.4. Traitement des eaux

Une réglementation de plus en plus rigoureuse s'est mise progressivement en place, contraignant les différents acteurs de pollution à une réduction des rejets polluants, soit par l'adoption de techniques de dépollution des eaux résiduaires urbaines et industrielles avant leur rejet dans le milieu naturel, soit par la mise en place de technologies propres. Les filières de traitements classiques actuelles mettent en jeu divers procédés de dégradation qui est bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle. En général, l'effluent à traiter passe par une série d'étapes dénommées traitements primaire, secondaire, et tertiaire d'où il ressort à chaque fois plus propre. [6]

1.4.1. Traitement primaire

Lors du traitement primaire, les contaminants les plus faciles à séparer sont éliminés : les solides qui se séparent aisément, les couches d'huile et autres composés

légers. Il est habituellement utilisé comme première étape avant le traitement secondaire afin de garantir ensuite un traitement performant. [6]

1.4.2. Traitement secondaire

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape se divisent en deux types. [6]:

Méthodes Physico-chimiques

- Filtration sur membrane.
- Adsorption.
- Photodégradation
- Coagulation – floculation.
- Oxydation chimique.

Méthodes biologiques

- Traitement aérobie.
- Traitement anaérobie.

1.4.3. Traitement tertiaire

La désinfection des eaux est l'étape finale d'un traitement de l'eau destinée à la consommation humaine, son objectif étant de détruire les micro-organismes pathogènes, c'est-à-dire susceptibles de porter atteinte à la santé des consommateurs. [6]

I.5. Les colorants

I.5.1. Généralités sur les colorants

Les colorants sont essentiellement des composés chimiques qui peuvent se fixer à des surfaces ou des tissus pour donner de la couleur. Cette fixation- coloration est due aux groupements auxochromes et chromophores présents dans les molécules de colorants
Tableau I.1.

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes. [7]

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

De nombreuses industries telles que plastiques, papiers, cosmétiques, pharmaceutiques, alimentaires, textiles etc. utilisent les colorants pour colorer leurs produits en consommant des quantités considérables d'eau.

Plus de 100 000 colorants commerciaux sont connus avec une production annuelle de plus de 7.105 tonnes/an. La consommation totale mondiale de colorants dans l'industrie textile est supérieure à 10 000 tonnes/an et environ 100 tonnes/an de ces colorants sont déchargées dans le courant de l'eau. Donc un grand volume d'effluents chargés de colorants est généré et, s'il n'est pas convenablement traité, il constituera un danger pour l'environnement.

Généralement, les colorants présentent une diversité structurelle considérable et sont classés de plusieurs façons. Ceux-ci peuvent être classés par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. [8]

1.5.2. Classification des colorants

La classification des colorants sur la base de leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore Tableau I.2. Ce système est approprié car il permet d'identifier facilement l'appartenance des colorants à un groupe ou un autre. Selon cette classification, on trouve les colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, triphénylméthanes, xanthines, nitrés et nitrosés. Il est à noter que les colorants azoïques sont en tête de la liste des colorants les plus utilisés et représentent plus de 65 à 70% du total des colorants produits. [8]

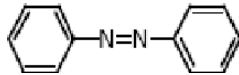
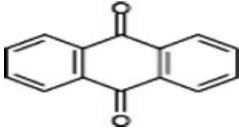
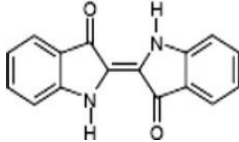
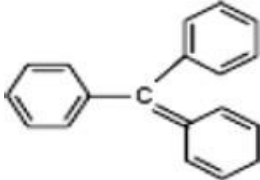
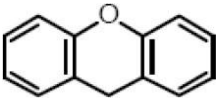
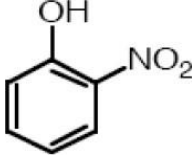
Cependant, la classification des colorants selon leur application est plus avantageuse par rapport à celle basée sur la structure chimique en raison de la complexité de la nomenclature des colorants de ce type de système. Selon la classification par le domaine d'application les colorants se répartissent en plusieurs catégories: les colorants acides, basiques, réactifs, directs, à mordants, à complexes métalliques, soufrés, de cuve et dispersés. Il convient également de souligner que la classification par application est le principal système adopté par "Couleur Index" (C.I.). Dans le C.I., chaque colorant est défini par :

- a- un nom générique qui est associé au domaine d'application de la molécule
- b- un numéro de constitution à cinq chiffres C.I est attribué à un colorant lorsque sa structure chimique a été divulguée par le fabricant.

Par exemple, pour le colorant basique "bleu de méthylène", la dénomination générique C.I. est le bleu basique 9, de numéro C.I. 52015.

Par ailleurs, les colorants peuvent également être classés en fonction de leur charge ionique lors de la dissolution dans un milieu d'application aqueux, tels que les colorants cationiques (tous colorants basiques), anioniques (colorants directs, acides et réactifs) et non ioniques (colorants dispersés). En particulier, les colorants cationiques (basiques) sont largement appliqués dans l'industrie textile puisqu'ils sont hydrosolubles, rentables et largement diffusés sur le marché. On note que les colorants cationiques sont plus toxiques que les colorants anioniques. [8]

Tableau I.2: Classification des colorants selon leurs structures chimiques. [9]

<i>Classe</i>	<i>Chromophore</i>
Colorants azoïques	
Colorants anthraquinoniques	
Colorants indigoïdes	
Colorants triphénylméthanés	
Colorants xanthènes	
Colorants nitrés et nitrosés	

I.5.3. Toxicité sur la santé humaine :

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane.

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge). [10]

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme

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. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer.

La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années. [10]

I.6. Adsorption

I.6.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses sans qu'il y ait réaction chimique entre eux. C'est un phénomène qui se fait assez rapidement et on aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restant en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et la surface du corps adsorbant. Figure I.1 Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption. [11]

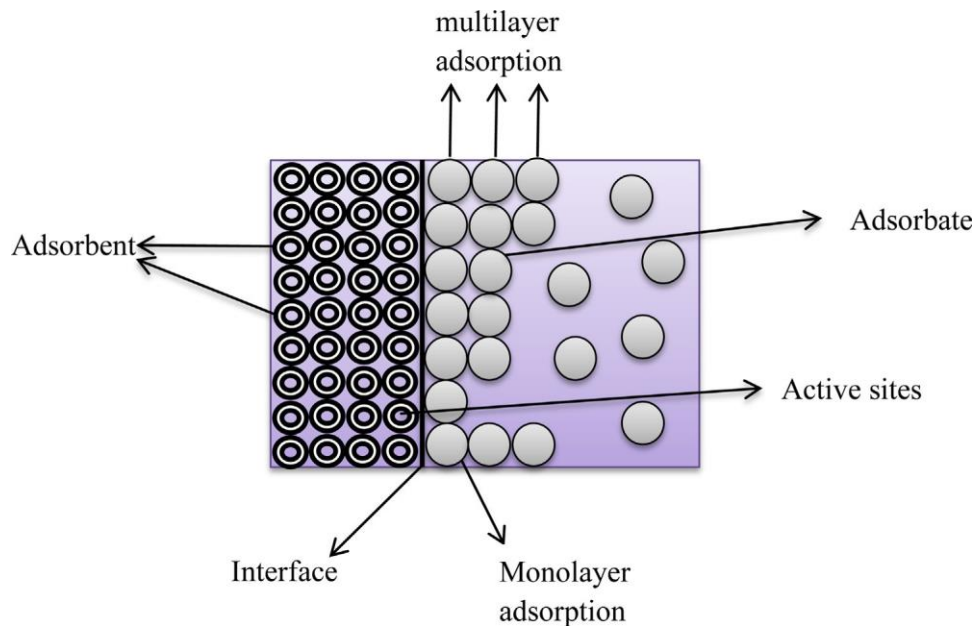


Figure I.1 : Schéma du processus d'adsorption. [12]

I.6.2. Type d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption : Physique ou adsorption de Van der Waal et adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée

a- Adsorption physique

Adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance

adsorbée. Si les forces intermoléculaires fluide-solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules du fluide lui-même, il pourra y avoir condensation à la surface du solide même si la pression du gaz est inférieure à sa tension de vapeur et à la température opératoire. Cette condensation libère une quantité de chaleur un peu plus grande que la chaleur de liquéfaction normale du soluté mais du même ordre de grandeur. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin du solide mais elle reste à la surface. [13]

b- Adsorption chimique

Adsorption chimiques s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et engendre une couche mono moléculaire. Egalement, le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de la réaction chimique. [13]. Le (tableau I.3) regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau I.3: Principales critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique [14]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une monocouche

I.6.3. Paramètres influençant l'adsorption

Peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention. Nous pouvons citer :

- La température qui définit la nature de l'adsorption ;
- La structure de l'adsorbant qui joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va donc augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.
- La taille des molécules de l'adsorbat qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous citons en exemple, la fixation sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élève (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat dans ces conditions. [15]

I.6.4. Isotherme d'adsorption

I.6.4.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc...). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante. [16] :

$$q_e = ((C_0 - C_e) * V) / m \dots\dots\dots(1)$$

q_e : capacité d'adsorption du support (mg. g⁻¹)

C_0 : concentration initiale du substrat (mg. L⁻¹)

C_e : concentration du substrat (mg. L⁻¹) à l'instante t du processus d'adsorption

V: volume de la solution (substrat) (L).

m : masse du support (g)

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption. De plus, elle trouve son application dans les divers modèles d'adsorption utilisés. [16]

I.6.4.2. Le concept de l'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (liquide ou gaz) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. [16]

Elles permettent essentiellement :

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire ;
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Il convient, Cependant, de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux. [16]

I.6.4.2.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques.

Elle repose sur les hypothèses suivantes : [17]

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;
- L'adsorption se produit en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface ;

La réaction est réversible (c'est à dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante : [17]

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \dots\dots\dots (2)$$

Avec :

C_e: concentration à l'équilibre (mg. L⁻¹) ;

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹).

q_m: quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg.g⁻¹).

K_L: constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température (L.mg⁻¹).

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \dots\dots\dots (3)$$

La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide; la valeur de q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono moléculaire. [17]

I.6.4.2.2. Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support 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. Il peut être décrit par l'équation suivante : [18]

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \dots\dots\dots (4)$$

Avec:

q_e : la quantité d'adsorbant adsorbée par masse d'unité d'adsorbant (mg.g⁻¹) ;

K_f: est un paramètre lié à la capacité d'adsorption maximale (mg.g⁻¹(mg.L⁻¹)ⁿ);

C_e : la concentration de l'adsorbant dans la solution à l'équilibre (mg.L⁻¹).

n : est un paramètre lié aux coefficient de variation des énergies d'interactions avec le

taux de recouvrement.

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation:

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \dots\dots\dots(5)$$

I.6.4.3 Classification des isothermes d'adsorption

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration restante dans la solution (C_e) à l'équilibre à une température constante. [19]

L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbant - adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et coll en quatre types principaux (Figure I.2) :

- **Les isothermes de Types S** s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- **Les isothermes de type L** (dites de Langmuir) se rencontrent dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules de l'adsorbant sont orientées à plat.
- **Les isothermes de type H** (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant.
- **Les isothermes de type C** s'observent lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant. [19]

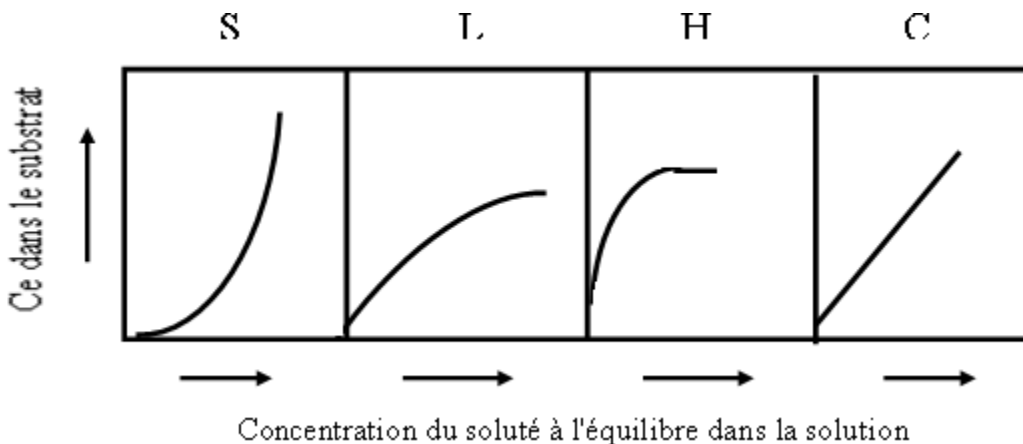


Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption. [19]

I.6.5. Cinétique d'adsorption

De nombreux modèles ont été utilisés pour décrire les données expérimentales de l'adsorption au cours du temps, mais une grande majorité de ces modèles se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier ordre ou de second ordre par rapport à la quantité de soluté fixé. Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience. [20]

I.6.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

La relation de Lagergren [21] basée sur la quantité adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique de sorption dans un système liquide–solide. Ce modèle de pseudo premier ordre est représenté par la relation suivante:

$$dq_t / dt = k_1 (q_e - q_t) \dots \dots \dots (6)$$

Où :

q_e : quantité de soluté adsorbée par un gramme de solide à l'équilibre (mg/g).

q_t : quantité de soluté adsorbée par un gramme de solide à l'instant "t" (mg/g).

K_1 : constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (min).

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites de ($q_t = 0$) pour ($t = 0$) à q_t pour ($t = t$) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \dots \dots \dots (7)$$

Le modèle de Lagergren est vérifié lorsque le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t donne une relation linéaire, avec une pente égale à (- K_1) et ordonnée à l'origine égale à $\ln(q_e)$.[21]

I.6.5.2. Modèle de pseudo- second ordre

L'application du modèle de Blanchard nous permet de définir le pseudo second ordre de la réaction dans un procédé de sorption : [22]

$$dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (8)$$

Où

K_2 est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo second ordre (mg.g1.min1).

L'intégration de l'équation conduit à :

$$t/q_t = 1/ k_2 q_e^2 + t/q_e \dots \dots \dots (9)$$

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo second ordre k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/q_t en fonction de T .

Chapitre II:

Matériels et méthodes

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'étude expérimentale de l'adsorption des résidus de raisin (grappes), pour la récupération d'un colorant cationique, le bleu de méthylène, à partir des solutions aqueuses.

Où on a étudié l'influence des différents paramètres opératoires sur ce processus d'adsorption de ce polluant organique tels que : la masse du biosorbant, le pH de solution, le temps de contact, la concentration initiale du colorant et la température.

II.2. Matériel et réactifs utilisés

Appareillage

- Agitateur magnétique type SCIOLOGEX.
- Un pH-mètre modèle WTW INOLAB 7310.
- Etuve marque MEMMERT.
- Balance analytique de précision marque OHAUS.
- Bain agité marque MEMMERT.
- Spectrophotomètre UV-Visible modèle UVILINE 9400.

Accessoires

- Barreau magnétique.
- Bécher de capacité : 100, 250 et 500 ml.
- Fiole jaugée de capacité : 100, 250 et 500 ml.
- Epruvettes graduée de capacité : 50 et 100 ml.
- Pissette, spatule.
- Pipette 2,5 ml.
- Pro pipette.
- Erlenmeyer.
- Entonnoir.
- Des embouts bleus.
- Tube à essai 5 ml, support du tube.
- Flacon.
- Micropipette.

- Papier filtre.

Réactifs chimiques

Le Tableau II.1 présente les propriétés des réactifs utilisés.

Tableau II.1: Réactifs utilisés et leurs propriétés.

Réactifs	Propriétés
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	Densité : 1,84 Pureté : 95% Masse molaire : 98,08 g/mol
Acide chlorhydrique (HCl)	Densité : 1,19 Pureté : 37% Masse molaire : 36,5 g/mol
Hydroxide de sodium (NaOH)	Pureté : 97% Masse molaire : 40 g/mol

Préparation de la solution

➤ Préparation de la solution NaOH (0.1N)

Pour préparer la solution de NaOH (0.1 N), on pèse 0.4g de NaOH (M=40g/mol, 98 %) qu'on dissout dans 100 ml d'eau distillée. Cette solution est employée pour ajuster le pH. [26]

➤ Préparation de la solution H₂SO₄ (0.1N)

Pour préparer la solution de H₂SO₄ (0.1N), on prend 0.3 ml de H₂SO₄ (M=98.08g/mol, 95%, d=1.84) concentré dans 100 ml d'eau distillée. Cette solution est employée pour ajuster le pH. [23]

II.3. Bleu de méthylène

Définition

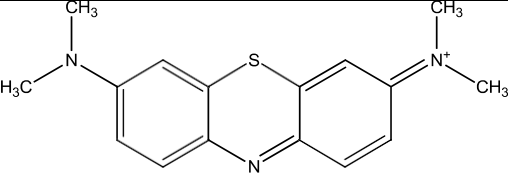
Dans ce travail, nous sommes intéressées à l'étude du colorant le bleu de méthylène (BM).

Le bleu de méthylène ou chlorure de méthylthioninium est un composé organique, appartenant à la famille des aziniques et est un colorant basique et cationique, il existe comme une poudre solide vert foncé à température ambiante et donne une solution bleu une fois dissoute dans l'eau.

Ce colorant est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Bien qu'il ne soit pas considéré comme un colorant très toxique, mais il peut révéler des effets très nocifs sur êtres vivants. [24]

Propriétés

Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène. [25]

Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthyl thionine, Basic blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7-bis(diméthylesamine) Phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Masse molaire (g/mol)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180
pH	5,9
pKa	3,8
Λ_{max} (nm)	664
Structure	

Préparation de la solution mère du BM

Pour réaliser les différentes expériences de biosorption, on a préparé la solution mère de ce colorant à une concentration $C_0 = 1000$ ppm, pour cela on a dissous 0,5 g du colorant BM dans 500 ml d'eau distillée, le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation. [26]

II.4. Les résidus de raisin (grappes)

II.4.1. Présentation du biomatériau étudié

Dans cette étude, on a choisi les résidus de raisin (grappes) qui sont des déchets d'origine agricole sous forme solide comme adsorbant. Les résidus de raisin (grappes) ont été collectées de la région de Laghouat (sud d'Algérie) Figure II.1.



Figure II.1 : Aspect des résidus de raisin (grappes) avant broyage.

II.4.2. Préparation de l'adsorbant

Des quantités d'adsorbant ont été préparées en vue de la réalisation des essais d'adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse selon les étapes suivantes:

a. Le lavage

Les résidus de raisin (grappes) sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes jusqu'à l'obtention des eaux de lavage claire.

b. Le séchage

Le séchage du matériau a été réalisé à l'énergie solaire, afin d'éviter un éventuel changement des propriétés physiques et chimiques des substances.

c. Le broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire. Cette opération a été conduite en deux étapes consécutives. La première consistait à réduire les fibres en grains de taille inférieure à 4 mm. Ces derniers ont été à nouveau broyés en vue d'obtenir des particules de taille inférieure à 1 mm.

d. Le 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 des diamètres : 1; 0,2 et 0,5 mm. Après préparation de l'adsorbant les résidus de raisin (grappes), son aspect est montré par la Figure II.2.

Les échantillons sont conservés dans des flacons pour les tests ultérieurs loin de toutes perturbations extérieures et protégés contre d'éventuelles contaminations par les produits chimiques.

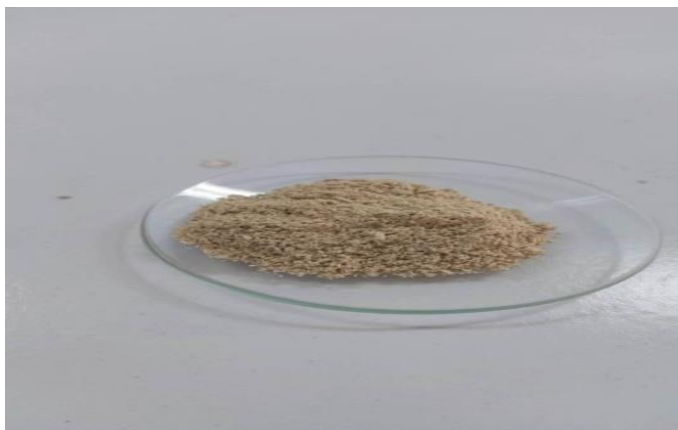


Figure II.2 : Aspect des résidus de raisin (grappes) après préparation.

II.5. Dosage du BM par spectroscopie UV-Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre "Themo" piloté par un ordinateur.

Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.

Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps.

Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide de la courbe d'étalonnage.

Le principe de cette méthode est basé sur la loi de Béer-Lambert liant le calcul d'absorbance des composés en fonction de leur concentration. [27]

$$A = \epsilon.C.L$$

Où :

ϵ : coefficient d'extinction molaire ($M^{-1}.cm^{-1}$).

L : Chemin optique, longueur de la cuve d'échantillonnage (cm).

C : Concentration du soluté à analyser dans la solution.

II.5.1. Détermination de la longueur d'onde du BM

La détermination de λ_{max} a été faite sur une solution du colorant BM et qui a été préparée par dilution à partir de la solution mère BM de concentration $C_0 = 1000$ ppm. On a effectué un balayage dans la plage des bandes UV et visibles d'où on a localisé cette valeur à 664 nm.

II.5.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

- Préparation de la solution mère et l'étalon blanc.
- Préparation des solutions étalons de concentrations : 1, 3, 5, 8, 10 et 15 ppm.
- Allumer l'appareil UV-Visible.
- Puis fixer $\lambda = 664$ nm pour le dosage du BM.
- Régler l'appareil en utilisant le blanc.
- Effectuer les différentes lectures pour les étalons préparés.
- Tracer la courbe d'étalonnage.

II.5.3. Détermination de la teneur du BM

Afin de déterminer la teneur du BM, il est nécessaire de tracer la courbe d'étalonnage, la figure II.3 présente cette courbe.

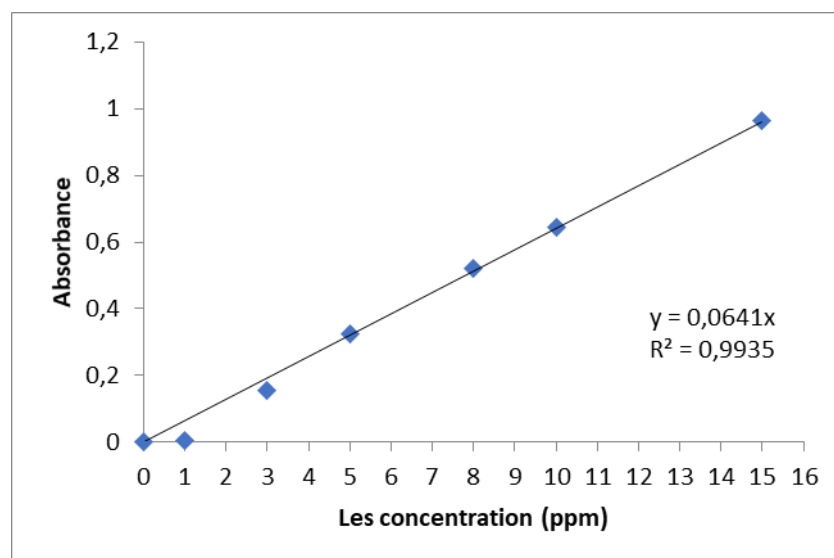


Figure II.3: La courbe d'étalonnage du BM.

La courbe d'étalonnage du BM (figure II.3) est une courbe linéaire. Sur la base de cette courbe, on détermine les différentes concentrations du colorant BM dans les échantillons des différents essais d'adsorption.

II.6. Essais d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en système batch. Les mesures de concentration du BM sont effectuées par le spectromètre UV-Visible à 664 nm pour calculer les taux d'adsorption correspondants aux différents essais d'adsorption.

II.6.1. Effet de la masse de l'adsorbant

Afin de connaître la quantité optimale des résidus de raisin, on a effectué les expériences suivantes, où on prend différentes masses de résidus de raisin allant de 0.05 à 1.5 g, à l'aide d'une balance électronique de précision. Un volume de 50 ml de solution

de BM à la concentration de 100 ppm. Le mélange est mis dans un bain marie sous agitation de $150 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. [28]

II.6.2. Influence du pH

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

Afin d'observer l'effet du pH sur l'adsorption, on a fait varier le pH de la solution de 2 à 9.

Une prise de 50 ml de la solution à la concentration de 100 ppm, le pH de cette solution a été ajusté à ces différentes valeurs en utilisant l'acide sulfurique la soude (NaOH), puis on ajoute 0,1 g d'adsorbant, le mélange est placé à l'intérieur d'un bain marie sous agitation de 150 tr/min pendant 2 h à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, tout en gardant les autres conditions opératoires fixes. [28]

II.6.3. Effet du temps de contact et de la concentration initiale

La concentration initiale de polluants et le temps de contact sont connus pour être facteurs qui influencent grandement l'adsorption.

L'effet du temps de contact sur l'adsorption de BM a été étudié à deux différentes concentrations en colorant de 75 et 100 ppm. De même, on a étudié l'influence de la concentration tout en variant le temps de contact de 0 min; 5 min; ...à 3h. [29]

II.6.4. Effet de la température

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules à adsorbées.

Lorsque l'adsorption est exothermique, la quantité adsorbée diminue quand la température augmente. Au contraire, quand la quantité adsorbée augmente avec la température, l'adsorption est endothermique.

Afin d'étudier l'effet de ce paramètre en prenant quatre cas de température à 298 K, 308 K et 318 K. Ces mélanges sont agités à une vitesse de 150 tr/min dans un bain pendant 1h. [30]

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans le but d'examiner et d'étudier la capacité et l'affinité de nos supports, envers les polluants organiques contenue dans l'eau, nous avons choisi des résidus de raisin (grappes) (RRG) comme adsorbant et le bleu de méthylène (BM) comme adsorbat.

Nous présentons dans ce chapitre les résultats issus de l'étude menée expérimentalement ainsi que leur discussion.

III.2. Optimisation de l'adsorption

III.2.1. Effet de la masse d'adsorbant

La masse du biosorbant est un facteur très important affectant l'adsorption du colorant. Dans cette partie, nous modifions la masse des résidus de raisin (grappes) et les autres facteurs opératoires restent constants, les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.1.

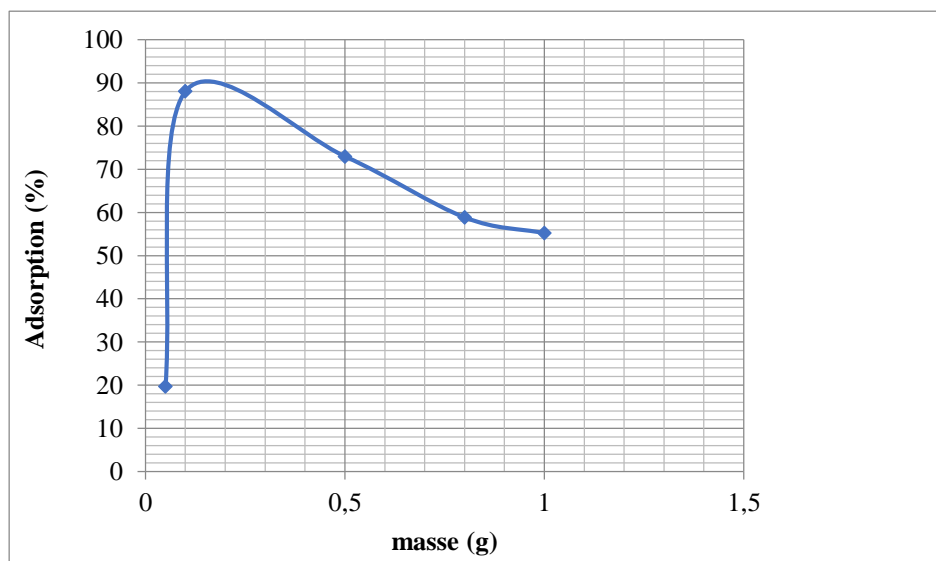


Figure III.1 : Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène [BM]=100 mg/l, temps de contact = 120 min et T=25°C.

D'après la figure III.1 on remarque que la quantité adsorbée du BM augmente avec l'augmentation de la masse de RRG est atteint 90% avec des doses supérieures à 0.1 g.

L'augmentation du taux d'adsorption des colorants avec l'augmentation de la masse d'adsorbant est due à la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs à la surface de l'adsorbant. D'où la masse optimale obtenue pour l'adsorption du BM est 0.1 g

III.2.2. Effet du pH de la solution

Vu que le facteur pH est très important dans l'adsorption, on a étudié l'effet du pH de l'adsorption de BM sur RRG, les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.2.

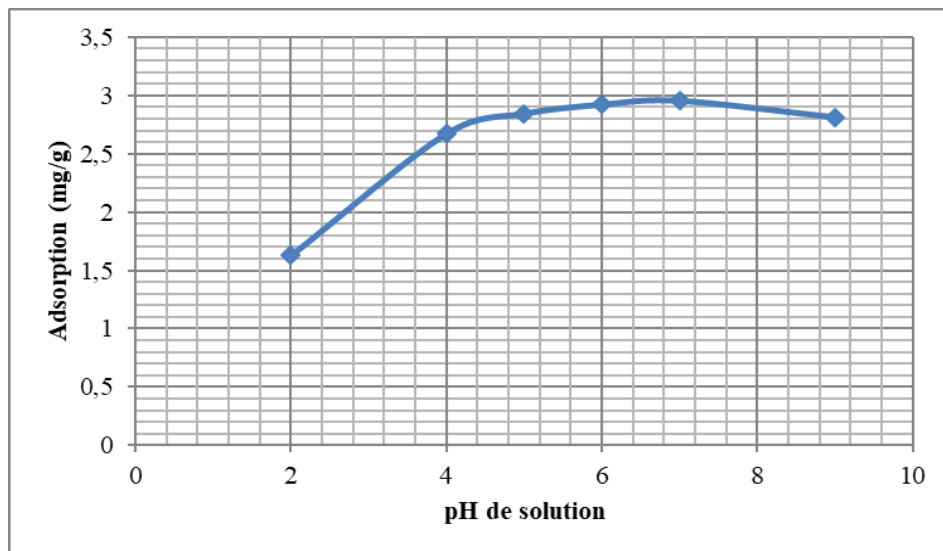


Figure III.2: Influence du pH de la solution sur l'adsorption du bleu de méthylène
[BM]=100mg/l, Temps de contact $t=120$ min, $m=0.1$ g et $T=25^{\circ}\text{C}$.

La courbe de la Figure III.2 permet de dire que le taux d'adsorption du BM augmente avec l'augmentation de pH jusqu'à ce que l'adsorption maximale soit atteinte à $\text{pH} = 7$, puis diminue lorsque le pH est supérieur à 7, d'où on peut utiliser $\text{pH} = 7$ comme pH optimal dans nos futures tests.

III.2.3. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'adsorption de BM par les RRG a été étudié à différentes concentrations initiales. Le résultat obtenu sont représentés graphiquement sur la. Figure III.3.

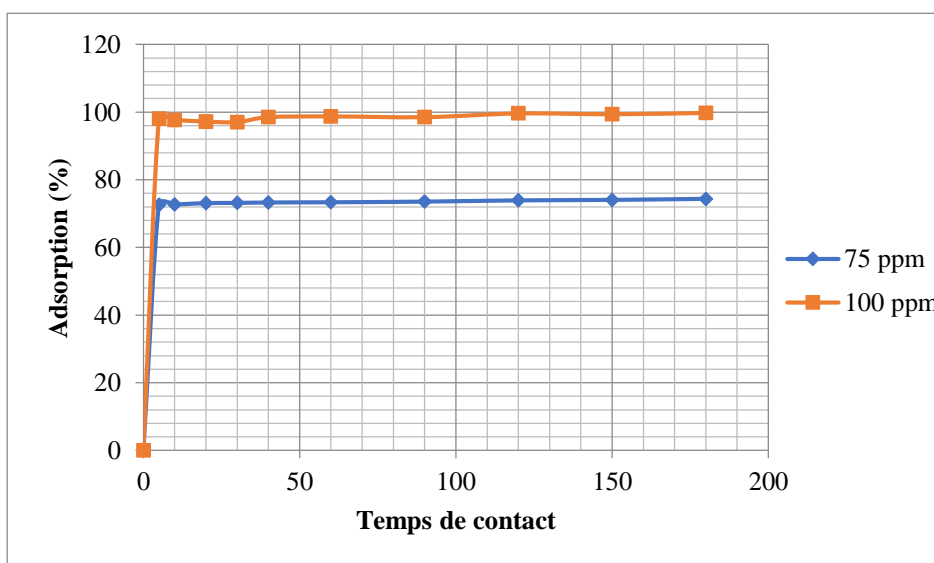


Figure III.3: l'effet du temps de contact et la concentration initiale sur l'adsorption du BM: $m=0,1g$ et $T=25^{\circ}C$.

Les courbes de la figure III.3 montrent que la quantité adsorbée de BM augmente rapidement dans les premières 5 min et elle se stabilise après 10 min. Autrement dit, le temps approprié pour l'adsorption est de 10 minutes.

III.2.4. Effet de la concentration initiale

La concentration initiale du polluant est un paramètre très nécessaire pour établir l'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbé. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la. Figure III.4.

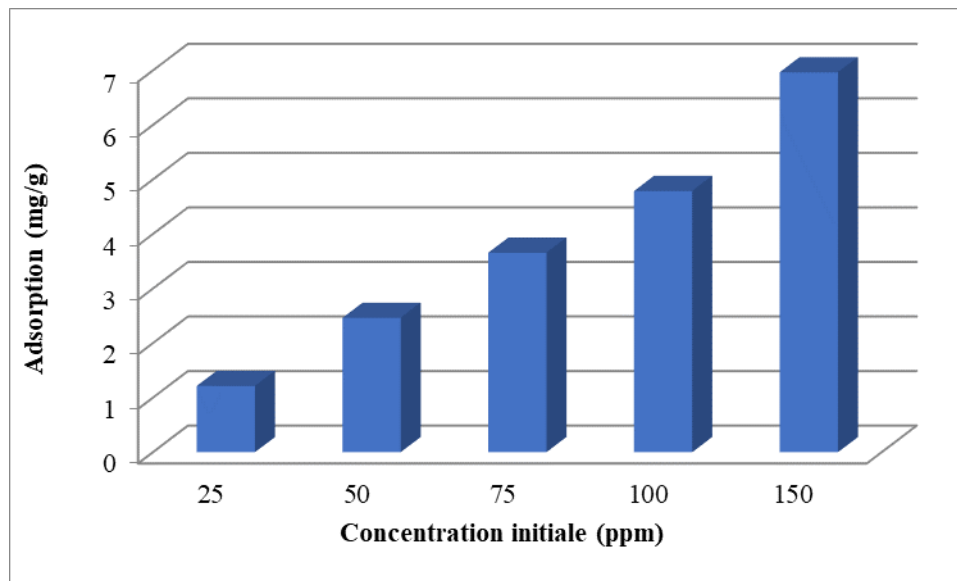


Figure III.4: Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du BM $m = 0,1$ g et $T=25^{\circ}\text{C}$.

L'étude de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale qui est présentée sur la figure III.4, montre que la quantité adsorbée du colorant est meilleure pour une forte concentration, c'est-à-dire que plus la concentration initiale de BM est élevée, plus la quantité d'adsorption est élevée.

III.2.5. Effet de la température

La température est un paramètre très considérable dans le processus d'adsorption. Elle a deux effets importants:

Elle augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution. Elle augmente aussi la solubilité de l'adsorbat. Le résultat de cet essai est illustré dans la (figure III.5).

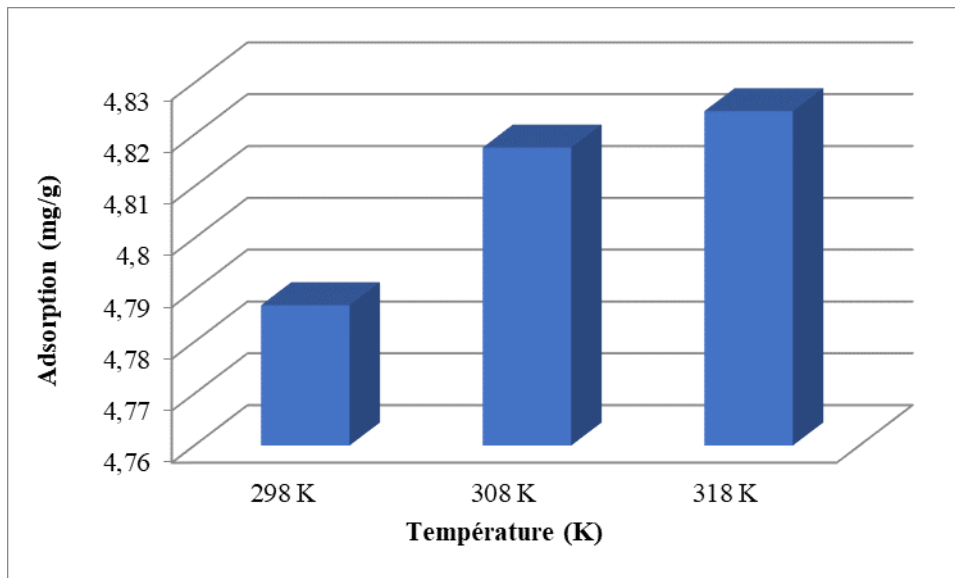


Figure III.5: Influence de la Température dans la solution sur l'adsorption du BM:
Temps de contact = 10 min, m=0,1g.

La Figure III.5 montre que l'augmentation de la quantité du colorant adsorbée est proportionnelle à la température. D'après ces essais effectués il ressort que la température relative optimale est de 318k

III.3. Etude cinétique

Cette étude a pour objectif de déterminer le modèle qui décrit bien la cinétique d'adsorption, ainsi que le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre, et les constantes de vitesse d'adsorption.

L'application du modèle de pseudo-premier ordre pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t . L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer q_e et K_1 .

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et K_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $t/q_t = f(t)$ dans le cas du modèle de pseudo-second ordre.

Les résultats de l'application des deux modèles cinétiques sur l'adsorption de bleu de méthylène par les résidus de raisin (grappes) sont présentés dans les figures III.6.et III.7., et les constantes cinétiques déduites de ces derniers sont présentés dans le tableau III.1.

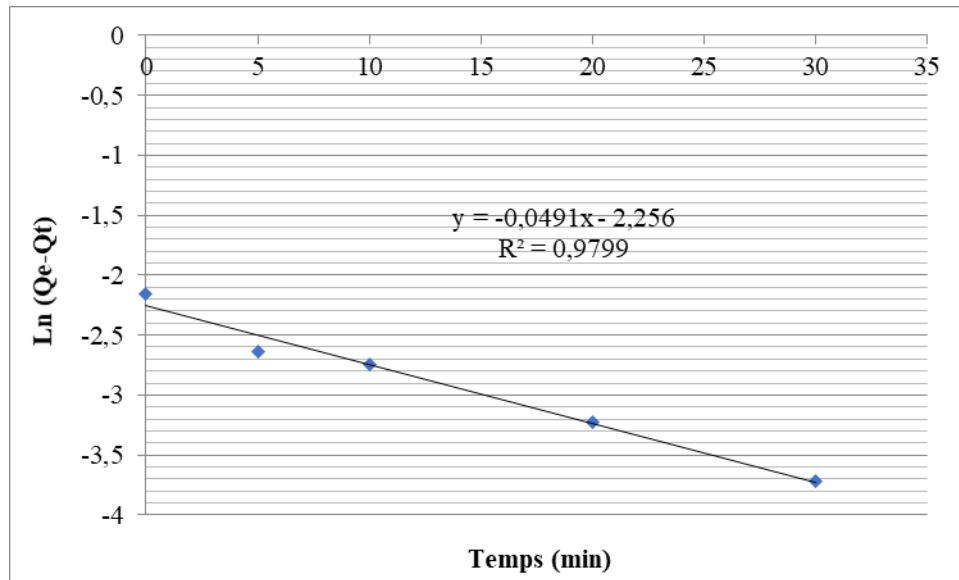


Figure III.6.: Cinétique d'adsorption de BM à différentes concentrations initiales selon le modèle pseudo-premier ordre à 318K.

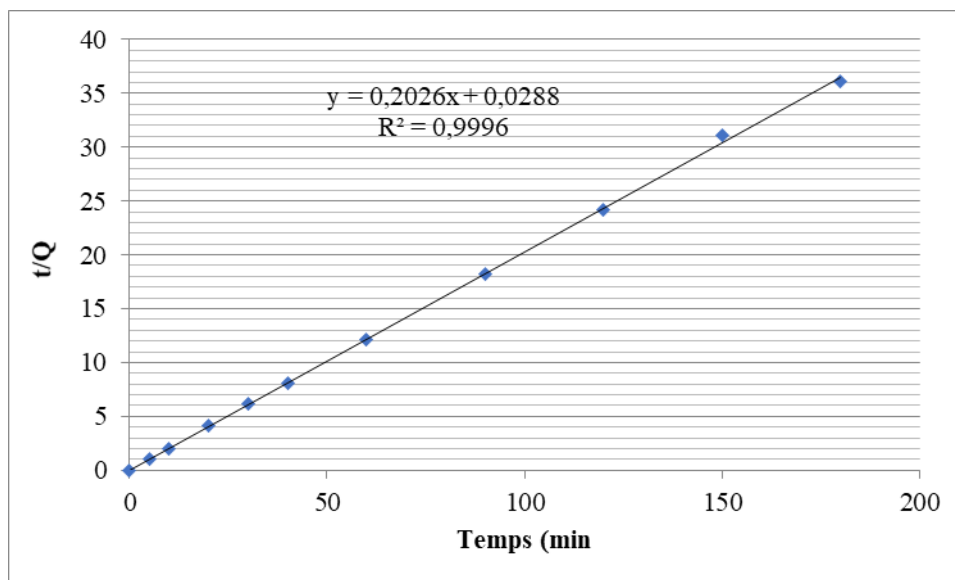


Figure III.7: Cinétique d'adsorption de BM à différentes concentrations initiales selon le modèle pseudo-second ordre à 318K.

Tableau III.1: Paramètres cinétiques d'adsorption de BM à 293K.

C₀ (mg/L)	Pseudo- premier ordre			Pseudo-second ordre		
	q_e (mg/g)	K₁ (g/min)	R²	q_e (mg/g)	K₂ (g/mg min)	R²
100	0,4622	0,0491	0,9799	4,9358	0,041	0,9996

D'après le tableaux III.1 du calcul des paramètres cinétiques, on remarque que les coefficients de corrélation calculés du modèle pseudo-second ordre (**R² = 0,9996**) est supérieure à celui du pseudo-premier ordre (**R² = 0,9799**) pour l'adsorption de BM.

Ces résultats indiquent que le modèle pseudo-second ordre est le mieux adapté pour décrire bien la cinétique de l'adsorption du BM sur les résidus de raisin (grappes).

III.4. Etude de l'isotherme d'adsorption

Plusieurs modèles isothermes d'adsorption ont été utilisé pour analyser les paramètres expérimentaux d'équilibre d'adsorption. Cependant, les types d'isothermes le plus courants sont le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich, dans cette étude les modèles de Langmuir et Freundlich ont été ajustés aux données expérimentales.

Les résultats obtenus par l'application des modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de bleu de méthylène par les résidus de raisin (grappes) sont présentés dans les figures III.8 et III.9, et le tableau III.2

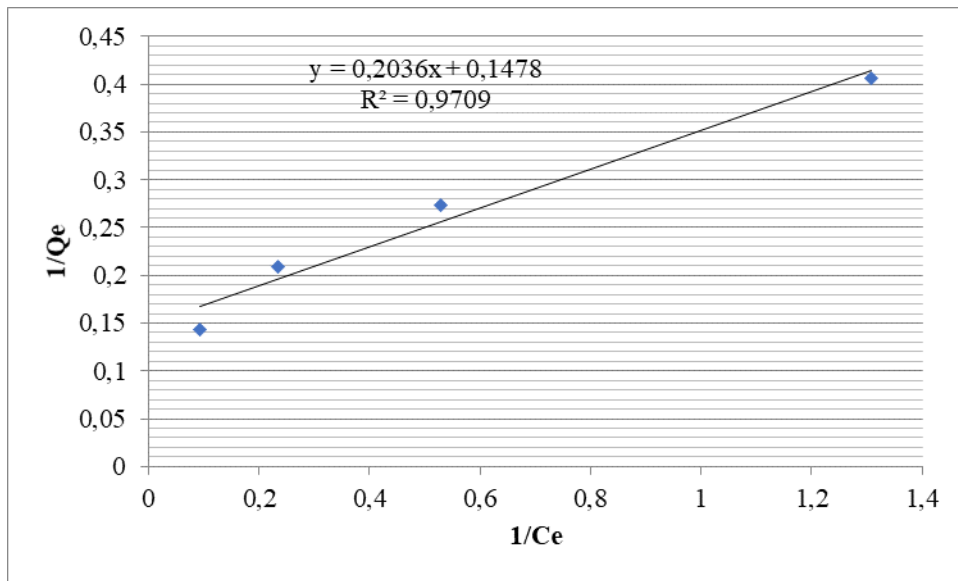


Figure III.8: Linéarisation d'isotherme d'adsorption de BM selon le Modèle de Langmuir.

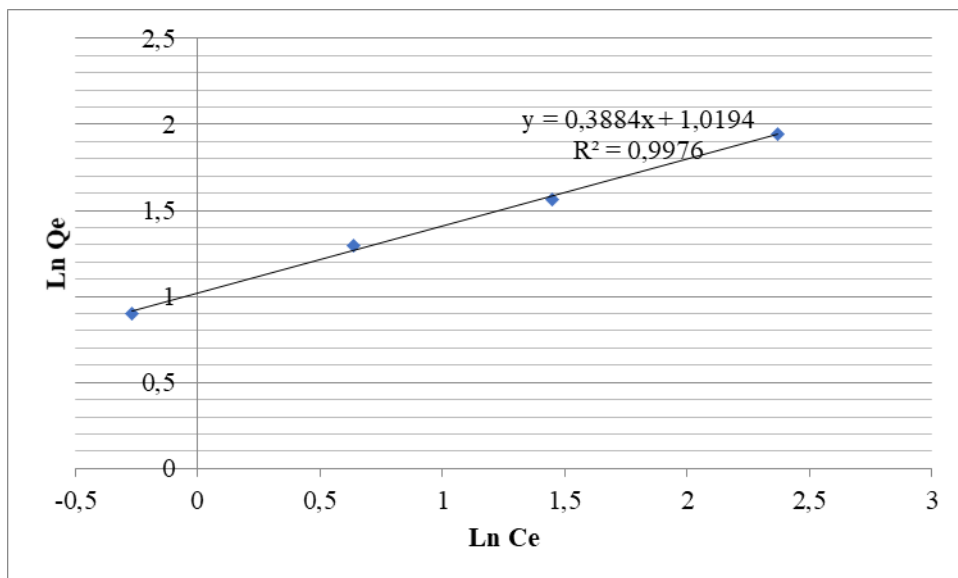


Figure III.9: Linéarisation d'isotherme d'adsorption de BM selon le Modèle de Freundlich

Tableau III.2: Les constantes de différentes isothermes d'adsorption de BM à 293 K.

T (K)	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	1/n	K_F ($mg^{1-n} \cdot l^n \cdot g^{-1}$)	R^2
318	6,7658	0,7259	0,9709	0,3884	2,7710	0,9976

D'après le tableau III.2 et le tracé des deux modèles figure III.8 et III.9, on peut remarquer que pour le BM, le coefficient de corrélation $R^2 = 0.9976$, est plus élevé pour le modèle de Freundlich et qui a permis d'avoir une capacité maximale $q_{max} = 6,7658\text{mg/g}$ calculée par le modèle de Langmuir.

Ceci suppose que l'adsorption de BM étudiés sur les RRG se passe en multicouches, sur une surface hétérogène du biomatériau, et ceci d'après les hypothèses du modèle Freundlich.

III.5. Etude comparative

Afin d'approfondir cette étude, nous avons comparé la capacités d'adsorption (q_{max}) de bleu de méthylène de notre étude avec d'autres adsorbants des études antérieures (tableau III.2).

Tableau III.3: Etude comparative de l'adsorption de BM sur différents adsorbants

Matériaux adsorbants	Q_{max} (mg/g)	Isotherme	Références
Charbon actif (coquilles d'amandes)	26,315	Langmuir	[31]
Les tiges palmier	10,09	Langmuir	[06]
Poudre des Feuillet d'olivier	9,09	Langmuir	[32]
Noyaux de datte	6,7010	Freundlich	[33]
les résidus de raisin (grappes)	6,7658	Freundlich	Cette étude

Conclusion Générale

Cette étude a pour but de valoriser un déchet locale agricole à savoir les résidus de raisin (grappes) vis-à-vis du colorant bleu de méthylène en solution aqueuse.

Les résultats obtenus lors de cette étude ont pu mettre en évidence les constatations suivantes :

- L'adsorption du bleu de méthylène sur les résidus de raisin (grappes) a montré que sa rétention est rapide et atteint l'équilibre après 10 min d'agitation.
- Le pH initial et la masse de l'adsorbant jouent un rôle très important dans l'adsorption de bleu de méthylène et l'optimisation de ces deux facteurs donnent un pH de 7 et une masse de 0,1g.
- Le modèle de Freundlich décrit mieux le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène sur les résidus de raisin (grappes).
- L'étude cinétique d'adsorption sur les résidus de raisin (grappes), montre que le modèle le plus favorable pour décrire cette adsorption est pseudo second ordre.
- Les résidus de raisin (grappes) est un biomatériau ayant une capacité d'adsorption acceptable de 6,7658 mg/g.

Grâce à cette étude appliquée dans le laboratoire, on conclue que les résidus de raisin (grappes) peuvent être utilisées comme étant un adsorbant acceptable pour l'élimination du bleu de méthylène (BM).

Ce travail ouvre donc de nouvelles perspectives vis-à-vis du matériau étudié. Il serait intéressant d'étudier les points suivants :

- Étude de l'activation de l'adsorbant par une modification chimique ou thermique ou par l'immobilisation.
- Etude de l'optimisation du processus d'adsorption par la méthode des plans d'expériences.
- Étude de la biosorption d'autres polluants tels que les métaux lourds, nitrates, phosphates, etc...

Référence bibliographiques

- [1] Benaïcha.J., Loubiri. A « Éliminer les polluants organiques des solutions aqueuses à l'aide de résidus de palme(Al-Arjun) d'une manière d'excellence : améliorer et modéliser le processus », Mémoire de Master Académique, Université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued, (2023).
- [2] Bekkari. N « Etude et suivi de procédé d'épuration des eaux usées sous climat aride (simulation par l'application des méthodes d'intelligence artificielle) cas de la station d'épuration de Touggourt » Thèse doctorat Université Kasdi Merbah-Ouargla (2020).
- [3] Benkaddour.B « Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Chélif (Algérie) » Thèse doctorat Université Abdelhamid Ibn Badis -Mostaganem (2018)
- [4] Mekhalif F. « Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement » Mémoire de Magister. Université de Skikda (Algérie), 139 p. (2009).
- [5] Mekaoussi N. « Comportement des éléments chimiques dans les eaux de surface de Hammam Debagh » Mémoire de Magister, Université de Batna, (2014).
- [6] Benfarhat. N ; Khencha. Y« Modification chimique d'un biomatériau local pour l'élimination du polluant bleu de méthylène » Mémoire de Master, Université Amar Thelidji- Laghouat, (2021).
- [7] Messemeche. F « Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif » Mémoire de Master, Université de Med Khider- Biskra, (2014)
- [8] Toumi .Kh, H « Valorisation des déchets agricoles des tourteaux d'olives algériens par adsorption de polluants organiques: Etude expérimentale et modélisation ». These doctorat Université Ferhat Abbas SETIF- (2020).
- [9] Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M., «Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review», Journal of Advances in Colloid and Interface Science 209 172–184. (2014)
- [10] Benaïssa. A « Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle » Thèse doctorat ,Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen .(2012).
- [11] Benamraoui .F «Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus del'agriculture ». Mémoire de Magister Université Ferhat

Abbas SETIF- (2012).

[12] N.K. Solimana, A.F. Moustafab «Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges ». *Journal of Materials Research and Technology*, 10235-10253.(2020).

[13] F. Djawad, « Etude de la diffusion intra cristalline des ions métalliques dans les matériaux poreux », Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie Houari-Boumediène (USTHB), (2019).

[14] F. Bouazza, « Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose », Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2019).

[15] S. Bekouche, « Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂ », Mémoire Magister, Université Mentouri Constantine (2003).

[16] Hamdi.S ; Bengueneb.W« Elimination de trois colorants textiles par un biosorbant naturel». Mémoire de Master Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2019).

[17] I. Langmuir, « The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Olatinum ». *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403 (1918).

[18] H. Freundlich and W. Heller, « The Adsorption of cis- and trans-Azobenzene ». *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (8), 2228–1939 (1939).

[19] M. Arabi, « Traitement des margines par irradiation gamma et par adsorption sur différents sols dans des conditions conventionnelles et sous radiations des micro-onde. Analyse et caractérisation ». Thèse de doctorat, Université de Tizi-Ouzou (2021).

[20] I. M. Monanez, « Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs Tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse de doctorat, Institut Agronomique Paris. (2004)

[21] S. Lagergren, « About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Zur theorie der sogenannten adsorption », *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24, 1–39 (1898).

[22] Y.S. Ho, G. Mckay, « Sorption of dye from aqueous solution », *J. Eng. Chem.*, 70 (2), 115-124 (1998).

[23] M. Guermit, « Contribution à l'étude de pouvoir d'élimination des polluants en milieu aqueux par un biomatériaux locale », Thèse Doctorat en Sciences, Université de Laghouat (2022).

[24] A. Miculescu, L. Wiklund, « Methylene blue, an old drug with new indications », *Jurnalul Român de Anestezie Terapie intensivă*, 17, 35-41 (2010)

[25] A. Yacoubi, N. Rahali, D. Elmerras, A. Rezzouk, B. Ch. El Idrissi, « Removal of

- Methylene Blue Dye by Adsorption on Natural Sand ». *American Journal of Environment and Sustainable Development*, 4 (2), 84-88 (2019).
- [26] M.K. Oden ,S. Kucukcongar, « 2-Acid and ultrasound assisted modification of boron enrichment process waste and using for methylene blue removal from aqueous solutions ». *Global NEST Journal*, 20 (2), 234-242 (2018).
- [27] L. Obeid, « Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, (2014)
- [28] Y. Laidani, S. Hanini, G. Mortha, G. Heninia, « Study of a fibrous annual plant, *Luffa cylindrica* for ppaper application part I: characterization of the vegetal », *Iranian Journal of chemistry and chemical engineering (IJCCCE)*, 31 (464), 119-129 (2012).
- [29] A. Boudaoud, M. Djedid, M. Benalia, C. Ad, N. Bouzar, « Removal of nickel (II) and cadmium (II) ions from wastewater by palm fibers », *Journal of Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology Food Industry*, 18 (4), 391-406 (2017).
- [30] C. Ad, M. Benalia, Y. Laidani, H. Elmsellem, G. Henini, I. Nouacer, M. Djedid, « Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of adsorptive removal of iron from aqueous solution onto Algerian biosorbent '*Luffa cylindrica*' », *J. Mater. Environ. Sci.*, 7 (1), 319-330 (2016)
- [31] Benmeziane. K ; Lehllali.S « Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes », Mémoire de Master, Université A.MIRA-BEJAIA, (2017).
- [32] Lefki .N « Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre des feuilles d'olivier», Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU, (2017).
- [33] O. Khelifi, I. Mehrez, M. Younsi, M. Nacef, A.M. Affoune, « Etude de l'adsorption de bleu de methylene (BM) à partir des solutions aqueuses sur un biosorbant préparé a partir des noyaux de datte », *Larhyss Journal*, 28, 135-148 (2016).

عنوان المذكرة: دراسة الامتزاز الفيزيو كيميائي لملوث بواسطة مادة حيوية محلية

المؤطر: د. قريمط منيرة

الإسم: عبد القادر

اللقب: هلوب

ملخص: في هذا العمل قمنا دراسة امتزاز صبغة كاتيونية أزرق الميثيلين على بقايا العنب (العناقيد) في نظام الدفعات ، حيث تمت دراسة تأثير العوامل التجريبية المختلفة مثل كتلة الممتزات ، درجة الحموضة ، وقت التلامس ، والتركيز الابتدائي . أظهرت النتائج التجريبية أن أقصى امتزاز لصبغة أزرق الميثيلين على بقايا العنب (العناقيد) هي 6.76 ملغ/ غ عند درجة الحموضة = 7 وفي درجة حرارة 318 كلفن. كما أظهرت الدراسة الحركية و ايزوتارم الامتزاز أن نموذج الرتبة الثانية الزائفة و فراندلش يصفان بشكل جيد عملية هذا امتزاز. **الكلمات المفتاحية:** الامتزاز، الميثيلين الأزرق، متساوي الحرارة، بقايا العنب (العناقيد).

Titre du mémoire: Etude de l'adsorption physico chimique d'un polluant par un biomatériau local

Nom: Helloub

Prénom: Abdelkader

Encadreur: Dr Guermit Mounira

Résumé: Dans le présent travail, nous avons étudié l'adsorption d'un colorant cationique le bleu de méthylène (BM) sur les résidus de raisin (grappes) en mode batch, où l'effet de divers facteurs expérimentaux tels que la masse d'adsorbant, le pH, le temps de contact et la concentration initiale a été étudié. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant Bleu de Méthylène sur les résidus de raisin (grappes) est de 6,76 mg/g à pH=7 et à température 318 K. L'étude de cinétique et l'isothermique a montré que le modèle de pseudo second ordre et de Freundlich décrit bien le processus de cette adsorption.

Mots-clés: Adsorption, Bleu de méthylène, Isothermes, les résidus de raisin (grappes).

Memory title: Study of the physicochemical adsorption of a pollutant by local biomaterial

Nom: Helloub

Prénom: Abdelkader

Encadreur: Dr Guermit Mounira

Abstract: In this work, we studied the adsorption of a cationic methylene blue (BM) dye on grape residues (clusters) in batch mode, where the effect of various experimental factors such as adsorbent mass, pH, contact time and initial concentration were studied. The experimental results showed that the adsorption of Methylene Blue dye on grape residues (clusters) is 6.76 mg/g at pH=7 and temperature 318 K . The kinetic and isothermal study showed that the pseudo-second order and Freundlich model describes well the process of this adsorption.

Keywords: Adsorption, Methylene blue, Isotherms, grape residues (clusters).