

#### 

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR

جــــامعة سعيدة ـ د. مولاي الطاهر

Faculté des Sciences et Technologie

ك ل ية العلوم والتكنولوجيا

Département de Science de la matière

قسم علوم المادة

## **MEMOIRE**

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de master en Chimie

Spécialité : Chimie Oorganique

Intitulé:

Etude de l'adsorption de colorants organiques par un matériau naturel (Ecorces de grenade)

Présenté par :

#### **M**<sup>me</sup> Boudia Soumia

Soutenu le 22/06/2025, devant le jury composé de :

M<sup>me</sup> Boutaleb Nadia MCA Université de Saida - Dr MOULAY Tahar Encadrante

M<sup>r</sup> Ouici Houari Boumediene Professeur Université de Saida - Dr MOULAY Tahar Présidente

M<sup>me</sup> Bouchikhi Nouria MCB Université de Saida - Dr MOULAY Tahar Examinatrice

Année Universitaire 2024/2025

# **Remerciement**

Au nom de Dieu, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux,

Nous rendons grâce à Dieu Tout-Puissant, qui nous a accordé l'honneur d'appartenir à ceux qui apprennent, lisent et écrivent, et qui a guidé nos pas sur la voie lumineuse du savoir.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements et ma profonde gratitude à mon encadrante, **D**<sup>r</sup> **Boutalb Nadia**, pour sa bienveillance, sa disponibilité et son accompagnement constant tout au long de ce travail. Aucun mot ne saurait traduire la reconnaissance que je lui porte pour ses précieux conseils, sa patience et les efforts déployés pour m'encadrer et me faire progresser.

Merci pour votre soutien indéfectible, votre présence rassurante et votre générosité sans égale.

J'adresse également mes sincères remerciements à M<sup>r</sup> Ouici Houari Boumediene, Proffesseur à l'université de Saïda, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury, ainsi que pour ses remarques constructives.

Mes remerciements vont aussi à M<sup>me</sup> **Bouchikhi Nouria**, maitre de conférences "B" à l'Université de Saïda, pour avoir accepté d'examiner ce travail, et pour l'intérêt qu'elle lui a accordé.

J'adresse également ma profonde reconnaissance aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour l'intérêt qu'elles y ont porté.

Je remercie enfin l'ensemble du corps enseignant, administratif et pédagogique de *l'Université Moulay Tahar de Saïda*, pour la qualité de la formation dispensée et pour avoir contribué, chacun à sa manière, à mon parcours universitaire et personnel.



#### **Listes Des abréviations**

**BM**: bleu de méthylène

**RC**: rouge Congo

**EG** : écorces de grenades

**CA:** charbon actif

T : Température

m: Masse

**C**: Concentration

 $\mathbf{R}(\%)$ : Rendement

**t** : Temps de contact

 $\mathbf{k_1}$ : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre

**k**<sub>2</sub>: Constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre

**q**<sub>e</sub>: Quantité adsorbée

 $C_0$ : Concentration initiale de l'adsorbat

Ce : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre

**m** : Masse de l'adsorbant en gramme

**V** : Volume prélevé de la solution

**q**<sub>m</sub>: Quantité maximale adsorbée ou capacité maximale d'adsorption du solide

**b:** Constante de Langmuir

 $\mathbf{K_{f}}$ : Constante d'équilibre de Freundlich

**ΔH°:** Enthalpie standard

 $\Delta S^{\circ}$ : Entropie standard

 $\Delta G^{\circ}$ : Energie libre standard

FT-IR: infra rouge à transformée de fourrier

**NaOH**: Hydroxyde de sodium

HCl: L'acide Chlorhydrique

# Liste des figures

# Liste des figures

Figure I.1. Structure de colorants azoïques.				
Figure 1.2: Exemple de colorant anthraquinonique.				
Figure I.3. Structure de colorants triphenylmethanes.				
Figure I.4. Structure de colorants indigoïdes .	6			
Figure I.5. Structure de colorants xanthènes				
Figure I.5. Structure des colorants phtalocyanines.	7			
Figure I.5. Structure des colorants nitrés .				
Figure 1.8: Les groupes réactifs de colorant réactif.	8			
Figure 1.9: Colorant rouge acide.	9			
Figure I.5. Structure du bleu de méthylène.	9			
Figure 1.11: Structure d'un colorant à mordant (Mordant bleue 9).	10			
Figure 1.12: Structure d'un colorant à mordant (Mordant bleue 9).	10			
Figure II.1 phénomène d'adsorption.	16			
Figure II.2. Schéma du phénomène d'adsorption.	17			
Figure II.3. Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain	20			
Figure II.4. Classification des isothermes d'adsorption.	25			
Figure II.5. Les principaux adsorbants.				
Figure II.6. Photographie des feuilles, des fleurs et des fruits de grenadier.				
1 Igure 11101 I notographic acts reamets, acts reams to greate the	27			
Figure III.1:Schéma représentative des étapes d'expérimentale	35			
Figure III.1:Schéma représentative des étapes d'expérimentale	35			
Figure III.1:Schéma représentative des étapes d'expérimentale  Figure III.2 :lavage des écorce de grenade	35 36			
Figure III.1:Schéma représentative des étapes d'expérimentale  Figure III.2 :lavage des écorce de grenade  Figure III.3 :Séchage et broyage des écorces de	35 36 36			
Figure III.1:Schéma représentative des étapes d'expérimentale  Figure III.2 :lavage des écorce de grenade  Figure III.3 :Séchage et broyage des écorces de  Figure III.4 Spectre Infra rouge à transformée de Fourier  Figure III.5:Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène	35 36 36 37 39			
Figure III.1:Schéma représentative des étapes d'expérimentale  Figure III.2 :lavage des écorce de grenade  Figure III.3 :Séchage et broyage des écorces de  Figure III.4 Spectre Infra rouge à transformée de Fourier	35 36 36 37			
Figure III.1:Schéma représentative des étapes d'expérimentale  Figure III.2: lavage des écorce de grenade  Figure III.3: Séchage et broyage des écorces de  Figure III.4 Spectre Infra rouge à transformée de Fourier  Figure III.5: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène  Figure III.6: Courbe d'étalonnage du rouge Congo  Figure III.7: Effet du temps de contact sur le rendement de l'adsorption du	35 36 36 37 39 39			
Figure III.1:Schéma représentative des étapes d'expérimentale  Figure III.2: lavage des écorce de grenade  Figure III.3: Séchage et broyage des écorces de  Figure III.4 Spectre Infra rouge à transformée de Fourier  Figure III.5: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène  Figure III.6: Courbe d'étalonnage du rouge Congo  Figure III.7: Effet du temps de contact sur le rendement de l'adsorption du (BM/RC), m=0.1g, [6ppm (BM )/5ppm (RC)], T=20°C (ambiante).  Figure III.8: Effet de concentration sur le rendement l'adsorption du (BM/RC).	35 36 36 37 39 39 40			
Figure III.1:Schéma représentative des étapes d'expérimentale  Figure III.2: lavage des écorce de grenade  Figure III.3: Séchage et broyage des écorces de  Figure III.4 Spectre Infra rouge à transformée de Fourier  Figure III.5: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène  Figure III.6: Courbe d'étalonnage du rouge Congo  Figure III.7: Effet du temps de contact sur le rendement de l'adsorption du (BM/RC), m=0.1g, [6ppm (BM )/5ppm (RC)], T=20°C (ambiante).  Figure III.8: Effet de concentration sur le rendement l'adsorption du (BM/RC). m=0.1g, t=40 min, T=20°C (ambiante).  Figure III.9: Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du (BM/RC).	35 36 36 37 39 39 40			
Figure III.2: lavage des écorce de grenade  Figure III.3: Séchage et broyage des écorces de  Figure III.4 Spectre Infra rouge à transformée de Fourier  Figure III.5: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène  Figure III.6: Courbe d'étalonnage du rouge Congo  Figure III.7: Effet du temps de contact sur le rendement de l'adsorption du (BM/RC), m=0.1g, [6ppm (BM )/5ppm (RC)], T=20°C (ambiante).  Figure III.8: Effet de concentration sur le rendement l'adsorption du (BM/RC). m=0.1g, t=40 min, T=20°C (ambiante).  Figure III.9: Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du (BM/RC). t=40 min, T=20°C, C: [RC:8ppm/BM:8ppm].  Figure III.10: Influence de la température sur l'adsorption du (BM/RC).	35 36 36 37 39 39 40 41			

# Liste des figures

<b>Figure III.13</b> : Détermination des constantes des vitesse de pseudo 1er ordre de l'adsorption de RC	45
<b>igure III.14</b> : Détermination des constantes des vitesse de pseudo second ordre de l'adsorption du BM	46
<b>Figure III.15</b> : détermination des constantes des vitesse de pseudo seconde ordre de l'adsorption du RC	46
Figure III.16: Linéarisation de Langmuir du RC par (EG)	47
<b>Figure III.17</b> : Linéarisation de Langmuir du BM par (EG).	47
<b>Figure III.18</b> :Linéarisation de l'isotherme de Freundlich de BM par (EG).	48
<b>Figure III.19:</b> Linéarisation de l'isotherme de Freundlich de RC par (EG).	48
Figure III.16: paramètre thermodynamique d'adsorption du colorants RC et BM	50

### Listes des tableaux

#### Liste des tableaux

<b>Tableau I.1:</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes.		
<b>Tableau I.2:</b> Toxicité des colorants (influence sur la santé humaine).		
Tableau II.1. Différence entre la chimisorption et la physisorption .	17	
Tableau II 2: Composition chimique de la peau de grenade .	28	
III.1. Tableau des réactifs chimiques utilisés		
<b>Tableau III.3:</b> Constantes des deux isothermes d'adsorption du BM et RC par les EG.	48	
Tableau III.4: tableau des paramètres thermodynamiques du RC et BM.	50	

# Table des matières

# Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE			
I. Généralités sur les colorants			
Chapitre I RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COLO	RANTS		
I.1Définition	3		
1.2. Origine des colorants			
1.3. Classification standard des colorants	4		
1.3.1. Classification Chimique	4		
a. Les colorants azoïques	4		
b. Les colorants anthraquinoniques	5		
c. Les colorants triphenylmethanes	5		
d. Les colorants indigoïdes	6		
e. Les colorants xanthènes	6		
f. Les phtalocyanines	7		
g. Les colorants nitrés et nitrosés	7		
1.3.2. Classification tinctoriale	8		
a. Colorants réactifs	8		
b. Colorants directs			
c. Colorants dispersés			
d. Colorants acides ou anioniques			
e. Colorants basiques ou cationiques			
f. Colorants de cuve			
g. Colorants à mordants			
1.4. Application des Colorants			
1.5.Toxicité	11		
1.5.1.Toxicité sur la santé humaine	11		
1.6. Procédés de traitement			
1.6.1.Traitement biologique			
1.6.2.Traitement chimique			
1.6.3. Coagulation - floculation			
1.6.4.L'échange d'ions			
Chapitre II Revues bibliographique sur le procédé d'adso	orption		
II.1.Introduction	16		
II.2. Types d'adsorption	16		
II.2.1.L'adsorption chimique (Chimisorption,)			
II.2.2. L'adsorption physique (Physisorptions)			
II.3. Facteurs influençant l'adsorption			
II.3.1. Influence du pH sur l'adsorption			

# Table des matières

II.3.2. Influence de la température				
II.3.3. Influence de la nature de l'adsorbant sur l'adsorption				
II.3.4. Influence de l'adsorbat sur l'adsorption	18			
II.3.5. Influence de la Surface spécifique	19			
II.3.6. Influence de la Porosité	19			
II.3.7. Influence de la Polarité				
II.3.8. Influence du temps de contact	19			
II.4 Mécanisme d'adsorption	19			
II.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption	20			
II.5.1. Cinétique du pseudo premier ordre	20			
II.5.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre	21			
II.6. Isothermes d'adsorption	22			
II.6.1. Modèle de l'isotherme de Langmuir	22			
II.6.2. Model de l'isotherme de Freundlich	23			
II.6.3.Modèle de Temkin	24			
II.4.Classification des isothermes d'adsorption	24			
II.7.Matériaux adsorbants	25			
II.7.I. Description du grenadier	26			
III.7.2. La production de grenade en Algérie	27			
II.7.3. L'écorce de grenade	27			
II.7.4. Composition chimique de l'écorce de grenade	27			
in the second summer and the second s				
CHAPITRE III Etude de l'adsorption du BM/RC par les écorces de	_			
CHAPITRE III Etude de l'adsorption du BM/RC par les écorces de INTRODUCTION	32			
CHAPITRE III Etude de l'adsorption du BM/RC par les écorces de INTRODUCTION III.1. Matériels et verreries utilisés	32 32			
CHAPITRE III Etude de l'adsorption du BM/RC par les écorces de INTRODUCTION III.1. Matériels et verreries utilisés II.1.1. verreries utilisés	32 32 32			
CHAPITRE III Etude de l'adsorption du BM/RC par les écorces de INTRODUCTION III.1. Matériels et verreries utilisés II.1.1. verreries utilisés III.1.2. Matériels utilisés	32 32 32 32 32			
CHAPITRE III Etude de l'adsorption du BM/RC par les écorces de INTRODUCTION  III.1. Matériels et verreries utilisés  II.1.1. verreries utilisés  III.1.2. Matériels utilisés  III.1.2.Protocol expérimentale d'adsorption	32 32 32 32 32 33			
CHAPITRE III Etude de l'adsorption du BM/RC par les écorces de INTRODUCTION III.1. Matériels et verreries utilisés II.1.1. verreries utilisés III.1.2. Matériels utilisés III.1.2. Protocol expérimentale d'adsorption III.3. Préparation du bio matériau	32 32 32 32 32 33 36			
CHAPITRE III Etude de l'adsorption du BM/RC par les écorces de INTRODUCTION  III.1. Matériels et verreries utilisés  II.1.1. verreries utilisés  III.1.2. Matériels utilisés  III.2.Protocol expérimentale d'adsorption  III.3. Préparation du bio matériau  III.3.1. Les écorces de grenade	32 32 32 32 32 33 36 36			
CHAPITRE III Etude de l'adsorption du BM/RC par les écorces de INTRODUCTION III.1. Matériels et verreries utilisés II.1.1. verreries utilisés III.1.2. Matériels utilisés III.2.Protocol expérimentale d'adsorption III.3. Préparation du bio matériau III.3.1. Les écorces de grenade Caractérisation physico-chimique du biomatériau	32 32 32 32 33 36 36 37			
CHAPITRE III Etude de l'adsorption du BM/RC par les écorces de INTRODUCTION  III.1. Matériels et verreries utilisés  II.1.2. Matériels utilisés  III.2. Protocol expérimentale d'adsorption  III.3. Préparation du bio matériau  III.3.1. Les écorces de grenade  Caractérisation physico-chimique du biomatériau  L'analyse par spectroscopie FT-IR	32 32 32 32 32 33 36 36			
CHAPITRE III Etude de l'adsorption du BM/RC par les écorces de INTRODUCTION III.1. Matériels et verreries utilisés III.1.2. Matériels utilisés III.2. Matériels utilisés III.3. Protocol expérimentale d'adsorption III.3. Préparation du bio matériau III.3.1. Les écorces de grenade Caractérisation physico-chimique du biomatériau L'analyse par spectroscopie FT-IR III.5.L'étude de l'adsorption des colorants BM/RC	32 32 32 32 33 36 36 37			
CHAPITRE III Etude de l'adsorption du BM/RC par les écorces de INTRODUCTION  III.1. Matériels et verreries utilisés  II.1.2. Matériels utilisés  III.2. Protocol expérimentale d'adsorption  III.3. Préparation du bio matériau  III.3.1. Les écorces de grenade  Caractérisation physico-chimique du biomatériau  L'analyse par spectroscopie FT-IR  III.5.L'étude de l'adsorption des colorants BM/RC  III.4. Etude paramétriques	32 32 32 32 33 36 36 37 37			
CHAPITRE III Etude de l'adsorption du BM/RC par les écorces de INTRODUCTION  III.1. Matériels et verreries utilisés II.1.1. verreries utilisés III.1.2. Matériels utilisés III.3. Préparation du bio matériau III.3.1. Les écorces de grenade Caractérisation physico-chimique du biomatériau L'analyse par spectroscopie FT-IR III.5.L'étude de l'adsorption des colorants BM/RC III.4. Etude paramétriques III.4.1. Préparation des solutions diluées et courbes d'étalonnages	32 32 32 32 33 36 36 37 37 37 38 38			
CHAPITRE III Etude de l'adsorption du BM/RC par les écorces de INTRODUCTION  III.1. Matériels et verreries utilisés  II.1.2. Matériels utilisés  III.2. Protocol expérimentale d'adsorption  III.3. Préparation du bio matériau  III.3.1. Les écorces de grenade  Caractérisation physico-chimique du biomatériau  L'analyse par spectroscopie FT-IR  III.5.L'étude de l'adsorption des colorants BM/RC  III.4. Etude paramétriques  III.4.1. Préparation des solutions diluées et courbes d'étalonnages  III.5.2.1. Etude cinétique	32 32 32 32 33 36 36 37 37 38 38			
CHAPITRE III Etude de l'adsorption du BM/RC par les écorces de INTRODUCTION  III.1. Matériels et verreries utilisés  III.1.2. Matériels utilisés  III.2. Protocol expérimentale d'adsorption  III.3. Préparation du bio matériau  III.3.1. Les écorces de grenade  Caractérisation physico-chimique du biomatériau  L'analyse par spectroscopie FT-IR  III.5.L'étude de l'adsorption des colorants BM/RC  III.4. Etude paramétriques  III.4.1. Préparation des solutions diluées et courbes d'étalonnages  III.5.2.1. Etude cinétique  III.5.2.2. Effet de la concentration	32 32 32 32 33 36 36 37 37 37 38 38			
CHAPITRE III Etude de l'adsorption du BM/RC par les écorces de INTRODUCTION  III.1. Matériels et verreries utilisés  II.1.2. Matériels utilisés  III.2. Protocol expérimentale d'adsorption  III.3. Préparation du bio matériau  III.3.1. Les écorces de grenade  Caractérisation physico-chimique du biomatériau  L'analyse par spectroscopie FT-IR  III.5.L'étude de l'adsorption des colorants BM/RC  III.4. Etude paramétriques  III.4.1. Préparation des solutions diluées et courbes d'étalonnages  III.5.2.1. Etude cinétique	32 32 32 32 33 36 36 37 37 38 38 38 39			
CHAPITRE III Etude de l'adsorption du BM/RC par les écorces de INTRODUCTION  III.1. Matériels et verreries utilisés III.1.2. Matériels utilisés III.2. Protocol expérimentale d'adsorption III.3. Préparation du bio matériau III.3.1. Les écorces de grenade Caractérisation physico-chimique du biomatériau L'analyse par spectroscopie FT-IR III.5.L'étude de l'adsorption des colorants BM/RC III.4. Etude paramétriques III.4.1. Préparation des solutions diluées et courbes d'étalonnages III.5.2.1. Etude cinétique III.5.2.2. Effet de la concentration I.5.2.3. Effet de la température	32 32 32 32 33 36 36 37 37 37 38 38 38 39 40			
CHAPITRE III Etude de l'adsorption du BM/RC par les écorces de INTRODUCTION  III.1. Matériels et verreries utilisés III.1.2. Matériels utilisés III.2. Matériels utilisés III.3. Préparation du bio matériau III.3. Préparation du bio matériau III.3.1. Les écorces de grenade Caractérisation physico-chimique du biomatériau L'analyse par spectroscopie FT-IR III.5.L'étude de l'adsorption des colorants BM/RC III.4. Etude paramétriques III.4.1. Préparation des solutions diluées et courbes d'étalonnages III.5.2.1. Etude cinétique III.5.2.2. Effet de la concentration I.5.2.3. Effet de la température III.5.2.4 Effet du pH de la phase aqueuse initiale	32 32 32 32 33 36 36 37 37 38 38 38 39 40 42 42 43			
CHAPITRE III Etude de l'adsorption du BM/RC par les écorces de INTRODUCTION  III.1. Matériels et verreries utilisés III.1.2. Matériels utilisés III.2. Protocol expérimentale d'adsorption III.3. Préparation du bio matériau III.3.1. Les écorces de grenade Caractérisation physico-chimique du biomatériau L'analyse par spectroscopie FT-IR III.5.L'étude de l'adsorption des colorants BM/RC III.4. Etude paramétriques III.4.1. Préparation des solutions diluées et courbes d'étalonnages III.5.2.1. Etude cinétique III.5.2.2. Effet de la concentration I.5.2.3. Effet de la température	32 32 32 32 33 36 36 37 37 37 38 38 38 39 40 42 42			

# Table des matières

B. Le modèle du pseudo second ordre	46
III.5.2.8. Isothermes d'adsorption	47
I.6.2.8. Etude thermodynamique d'adsorption de matériaux (EG)	48

# INTRODUCTION GÉNÉRALE



#### INTRODUCTION GENERALE

#### I.INTRODUCTION GENERALE

Depuis la plus haute antiquité, l'homme a tenté d'utiliser des colorants dans de nombreuses industries telles que le textile, la papeterie, le cosmétique et l'alimentaire. En raison de leur facilité de synthèse et de leur rapidité de production, les colorants synthétiques sont les plus utilisés [1,2]. Cependant, la majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent de nombreux problèmes pour l'environnement et la santé humaine, d'où l'importance du traitement des eaux usées issues de ces industries.

Il existe plusieurs procédés de traitement pour éliminer ces colorants des eaux usées, notamment l'adsorption [3], l'échange ionique [4], la coagulation-floculation et l'oxydation [5]. Parmi ces méthodes, l'adsorption reste l'une des techniques les plus prometteuses en raison de sa commodité et de sa simplicité d'utilisation.

Dans ce contexte, l'adsorption apparaît comme une méthode alternative très intéressante aux procédés physico-chimiques classiques, en utilisant des matériaux naturels issus de déchets végétaux, souvent peu ou mal valorisés. De nombreuses études se concentrent sur l'utilisation d'adsorbants dérivés de déchets naturels, tels que la sciure de bois, les coquilles de noix, la peau d'orange, les déchets de blé ou encore les écorces de grenade, Ces adsorbants sont des matériaux naturels disponibles en grandes quantités et à faible coût [6,7].

Ce travail vise à étudier une méthode pratique et économique pour éliminer les colorants "Bleu de méthylène" et "Rouge Congo" des eaux usées par adsorption sur les écorces de grenade utilisées comme adsorbant naturel. Des études ont été menées pour étudier l'influence de certains paramètres, tels que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse d'adsorbant, le pH et la température du milieu réactionnel. Afin de mieux comprendre le mécanisme de fixation du colorant, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude de la cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption.

#### Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre de ce travail est consacré à une étude bibliographique sur les polluants organique/inorganique.

#### INTRODUCTION GENERALE

Le second chapitre reporte sur le phénomène d'adsorption et son intérêt dans l'élimination de polluants. Et une description générale sur le biomatériau utilisé et son application dans le domaine de l'adsorption.

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus lors de la présente étude de l'adsorption des polluants par les écorces de grenade sont relatés dans le troisième chapitre.

#### Références bibliographiques

- [1] Guo Y, DA. Rockstraw .2007. Physicochemical p r o p e r t ie s of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. Bioresource Technology 98(8): 1513 1521.
- [2] A .Martínez de Yuso , B .Rubio ,M. Teresa Izquierdo 2014. Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbons. Fuel Processing Technology.119: 74 80.
- [3] A. Sartape, A.Mandhare, P. Salvi, D.Pawar, P.Raut, M.Anuse, S.Kolekar 2012. Removal of Bi (III) with Adsorption Technique Using Coconut Shell Activated Carbon. Chinese Journal of Chemical Engineering, 20(4): 768-775.
- [4] LA. Cazetta ,PO. Junior , MMA.Vargas , PA.da Silva , X.Zou , T.Asefa , CV.Almeida . 2013. Thermal regeneration study of high surface area activated carbon obtained from coconut shell: Characterization and application of response surface methodology. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.101: 53-60.
- [5] BS. Girgis, A.A El-Hendawy 2002. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under pits under chemical activation with phosphoric acid.

Micropor.Mesopor.Mater.52(2): 105 - 117.

- [6] A.Aygün, S. Yeniso y-Karakaş, Duman I. 2003. Production of granular act ivated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. Microporous and Mesoporous Materials,66(2-3): 189-195.
- [7] AM. Puziy, OI. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F.Suarez-Garcia, JMD. Tascon 2005. Surface chemistry of phosphoruscontaining carbons of lignocellulosic or ig in. Carbon, 4 3 (14): 2857-2868.
- [8] AA. Attia, Girgis BS, NA. Fathy. 2008. Removal of methylene blue by carbon derived from peach stones by H3PO4 activation: batch and column studies. Dyes Pigments. 76(1): 282-289.

# **CHAPITRE I**

# RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COLORANTS

#### I. GENERALITES SUR LES COLORANTS

#### I.1-Définition

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques et sont en général organiques. ils ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. L'industrie moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de couplage, qui facilitent son utilisation [1].

#### 1.2. Origine des colorants

Les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores [2]. Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupes NH<sub>2</sub>, OH, COOH, SO<sub>2</sub>H. Les auxochromes sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants. L'addition d'un groupe auxochrome à certains composés incolores peut leur apporter de la couleur. Au Final, pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des auxochromes.

**Exemple:** Un composé est bleu s'il absorbe toutes les ondes électromagnétiques de la lumière à l'exception de celles qui correspondent à la couleur bleu.

Alkoxyl (-OR)

Groupements donneurs d'électrons

Le tableau suivant présente les différents groupes chromophores et auxochrome:

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)	Dimethylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C-C-)	Hydroxyl (-HO)

**Tableau I.1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes.

#### 1.3. Classification standard des colorants

Nitro (-NO<sub>2</sub> ou=NO-OH)

Sulphure (C=S)

La classification peut être faite selon plusieurs manières : chimique, tinctoriale, commerciale. Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent.

#### 1.3.1. Classification Chimique

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

#### a. Les colorants azoïques

Ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N-N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan d'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [3].

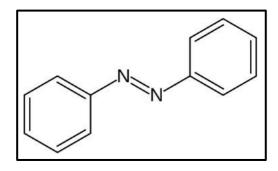
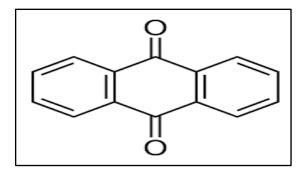


Figure I.1. Structure de colorants azoïques.

#### b. Les colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise, ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle C=O sur un noyau quinonique qui est le chromogène [4].



**Figure 1.2:** Exemple de colorant anthraquinonique.

Les chromogènes anthraquinoniques constituent la base de la plupart des colorants naturels bleu, dont le plus célèbres est la garance, qui après détermination de la formule chimique (dihydroxy-1,2-anthraquinone), a été fabriquée synthétiquement sous le nom d'alizarine.

#### c. Les colorants triphenylmethanes

Les colorants triphenylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphenylmethanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [3].

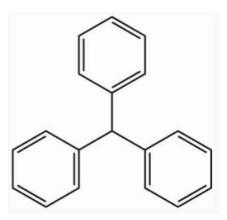


Figure I.3. Structure de colorants triphenylmethanes.

#### d. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants en textile, additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostiques médicaux [4].

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de formule chimique  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  [5].

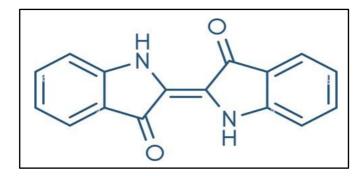


Figure I.4. Structure de colorants indigoïdes.

#### e. Les colorants xanthènes

les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [6].

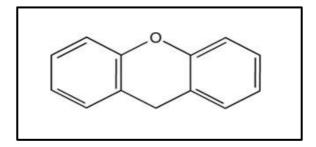


Figure I.5. Structure de colorants xanthènes.

#### f. Les phtalocyanines

les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [7].

Figure I.5. Structure des colorants phtalocyanines.

#### g. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (- NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

Figure I.5. Structure des colorants nitrés.

#### 1.3.2. Classification tinctoriale

On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

#### a. Colorants réactifs

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactifs (s) électrophile (s) destiné (s) à former une liaison chimique stable, covalente avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH<sub>2</sub> et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [8].

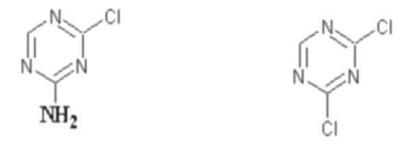


Figure 1.8: Les groupes réactifs de colorant réactif.

#### **b.** Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO,Na); ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc.).

#### c. Colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Ils sont pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupements acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...).

#### d. Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et

quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide [9]. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [5].

Figure 1.9: Colorant rouge acide.

#### e. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [10]. Un des colorants les plus important de cette classe est le Bleu de Méthylène.

Figure I.5. Structure du bleu de méthylène.

#### f. Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leurs codérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les

colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean [3].

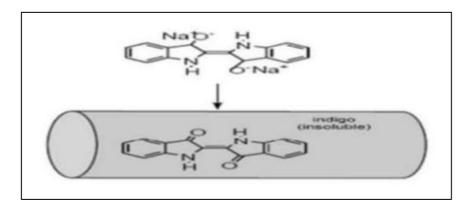


Figure 1.11: Structure d'un colorant à mordant (Mordant bleue 9).

#### g. Colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile[5].

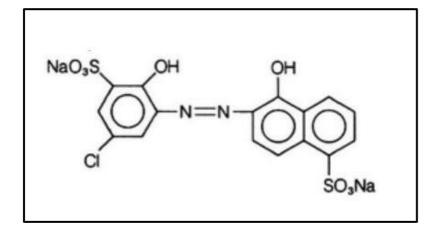


Figure 1.12: Structure d'un colorant à mordant (Mordant bleue 9).

#### 1.4. Application des Colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont [4]:

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.

- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du cuir et des fourrures.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Préparation des encres.
- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicinaux et cosmétiques.

#### 1.5. Toxicité

#### 1.5.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphtalènes (chelite de rouge) [11].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs de la vessie. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition d'hépatomes chez l'homme [12].

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère

toxique pouvant être élevé ou faible [13]. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

**Tableau I.2:** Toxicité des colorants (influence sur la santé humaine).

CODE	NOM	TEINTE	ORIGINE	RISQUES
E171	Bixyde de Titane	Blanc	Minéral	Cancérigène
E160bii	Extraits d'annato à base de norbixine	Orange	Végétal	Allergène
E160b	Rocou	Orange	Végétal	Allergène
E151	Noir brillant BN	Noir	De synthèse	Asthme, allergène
E150d	Caramel au sulfites d'ammonium	Brun	De synthèse	Toxique à haute dose, peut-être cancérigène, allergène
E150b	Caramel sulfité	Brun	De synthèse	Allergène
E142	Vert brillant BS	Vert	De synthèse	Allergène, provoque l'hyperactivité
E133	Bleu brillant FCF	Bleu	De synthèse	Allergène
E132	Indigotène	Bleu	Inconnu	Irritant, allergène
E131	Bleu patenté V	Bleu	De synthèse	Allergène
E129	Rouge allura AC	Rouge	De synthèse	Allergène, provoque l'hyperactivité
E122	Carmoisine	Rouge	De synthèse	Allergène, provoque l'hyperactivité
E120	Cochenille	Rouge	Insecte	Allergène
E107	Jaune 2G	Jaune	De synthèse	Asthme, allergène, provoque l'hyperactivité
E102	Tartrazine	Jaune	De synthèse	Asthme, allergène, provoque l'hyperactivité

#### 1.6. Procédés de traitement

Le traitement des rejets textiles (compte tenu de la composition très hétérogène de ceux-ci), conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. En premier lieu, il y aura élimination de la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage, etc.). Puis, il y aura les traitements physico-chimiques, assurant une séparation solide liquide. Les techniques de dépollution se divisent en: biologiques, chimiques et physico-chimiques

[14].

**1.6.1. Traitement biologique** La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels : air, eau et sol [15].

#### 1.6.2. Traitement chimique

Les procédés d'oxydation avancée (POA), sont fondés sur la formation d'une entité radicalaire extrêmement réactive : le radical hydroxyle (OH) qui possède un temps de vie très court, un potentiel d'oxydation élevé et une forte réactivité vis-à-vis de nombreux composés organiques [16].

Les processus physicochimiques à l'interface solide/liquide, qui peuvent permettre le piégeage des métaux lourds ou colorants sont les suivants :

#### 1.6.3. Coagulation - floculation

La coagulation-floculation, sont les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des floculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués [16].

#### 1.6.4. L'échange d'ions

L'échange ionique est un procédé d'élimination de polluants du type organique et inorganique existant en milieu aqueux. Il est basé sur la substitution d'un composé par un autre entre deux phases indépendantes, l'une solide et l'autre liquide [17].

#### Références bibliographique:

- [1] INRS, Dermatoses professionnelles aux colorants, Document pour le médecin de travail, (2004) N°100, 4éme trimestre.
- [2] D. ROBERT., S. PARRA., C., PULGARIN A., KRZTON WEBER J.V., ApplSurf.Sci, (2000). Vol 167, p51-58.
- [3] N.BARKA.,L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté.Thèse Université Ibn zohr Agadir, (2008). N°65, p40-65.
- [4] Ayalri, Journal of Hazardous Materiels, Chen, (1996).
- [5] (Errais Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. (2011). Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86.
- [6] JR W J., WEBER B. VANVLIET, Fundamental concepts for applications of Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase. Ann Arbor Science, Michigan, U.S.A. (1980).
- [7]R. BECADER .L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un matériau naturel et par dégradation photocatalytique .Thèse Université Ibn zohr Agadir.(2006).N°65,p 30-34.
- [8] M. SALLEH., K. MAHMOUD., W. A.KARIM., IDRIS A., (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, Desalination, Vol 280, p1-13.
- [9] S. Shore .Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants. BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre. (1990).
- [10] O., Dussart Marmier and B Seraud., la tribune de l'eau., (1991). 44, 554, 15-22
- [11] D.M. Young, D. Maridassoug, Cinétique des reactions hétérogènes, Ed Masson, (1982).
- [12] K. E., Noll., V., Gouranis, Hou."Adsorption Technology for Air and water Pollution Control" LEWIS Publishers Ed., INC, USA(1992).

- [13] A., Manceau, H. Marcus, and Tamura, N., (2002). Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In: Fenter.
- [14] S. Ozcan, Y. Şahin Koparal A.S., M.A., Oturan "Degradation of picloram by the electroFenton process". J. Hazard. Mater. 153 (1-2), 718-727.
- [15] T. Chua, A. Jumasiah Thomas S. Choong Y., "Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview", Desalination(2004).. vol. 175, pp. 305-316.
- [16] C.Lafleur, J.Fortier, L.Kharoune, M.Kharoune, « Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles », Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l'industrie maricole inc), Février (2008).
- [17] T. Robinso, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, « Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative » (2001). Bioresource Technology, vol. 77, pp. 247-255.

# **CHAPITRE II**

# REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE PROCEDE D'ADSORPTION

#### II.1. Introduction

L'adsorption est un processus d'interface résultant des interactions entre les particules de fluide et la surface de l'adsorbant solide. Le concept de surface doit être étendu à l'ensemble de la surface solide, comprenant à la fois la surface externe et interne créée par les pores et les fissures [1]. Le processus inverse, où les molécules se détachent de la surface des matériaux, est appelé la désorption

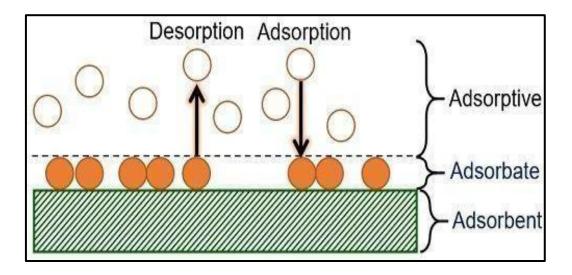


Figure II.1 phénomène d'adsorption.

#### II.2. Types d'adsorption

En fonction des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, les forces à l'origine de l'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, ce qui donne lieu à deux types d'adsorption: la physisorption résultant de forces physiques, et la chimisorption, résultant de réactions chimiques (**Figure II.1**).

#### II.2.1. L'adsorption chimique(Chimisorption,)

Elle implique la formation d'une ou de plusieurs liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption, en général, est irréversible et entraîne une modification des molécules adsorbées. Celles-ci ne peuvent pas s'accumuler au- delà d'une monocouche (une couche d'épaisseur moléculaire). La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours évidente car les énergies impliquées dans les physisorptions fortes se rapprochent de celles des chimisorptions faibles. Pour la chimisorption, les énergies d'interaction sont très élevées, variant généralement entre 40 et 400 KJ/mole [2].

#### II.2.2. L'adsorption physique (Physisorptions)

La physisorption résulte de forces d'interaction physiques telles que les forces d'attraction intermoléculaires de Van Der Waals et les forces électrostatiques, également connues sous le nom de forces coulombiennes. La force des liaisons formées peut être évaluée par l'énergie d'adsorption, qui ne dépasse généralement pas 40 KJ/mol, ce qui est considéré comme relativement faible. Ce type d'adsorption physique se produisant à des températures basses, est rapides et réversible, et la désorption peut être complète.

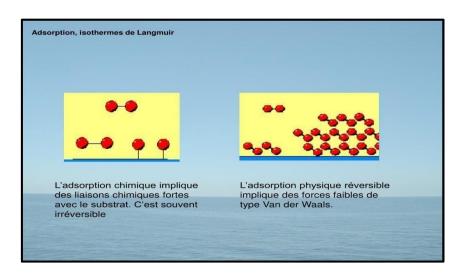


Figure II.2. Schéma du phénomène d'adsorption [3].

<b>Tableau II.1.</b> Différence entre	la chimisorption et l	a physisorption	[4,5].
---------------------------------------	-----------------------	-----------------	--------

Caractéristiques	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Van derwaals	Ionique ou covalente
Energies de liaison	Faible	Forte
Réversibilité	Réversible	Irréversible
Type de couche	Poly–moléculaire	Mono-moléculaire
Chaleur d'adsorption (KJ/mol)	50	100 à500
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

#### II.3. Facteurs influençant l'adsorption

Le phénomène d'adsorption est influencé par plusieurs facteurs dont les plus importants sont :

#### II.3.1. Influence du pH sur l'adsorption

Le pH peut avoir un impact significatif sur les propriétés de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les résultats optimaux sont obtenus à des pH relativement bas, en particulier lors de l'adsorption de substances acides [6]. Le pH joue un rôle dans la détermination du degré d'ionisation des métaux dans l'eau, ce qui affecte leur mobilité et, par conséquent, leur adsorption. De plus, les propriétés électrocinétiques d'un matériau sont également influencées par le pH. Ainsi, à des pH acides, le matériau acquiert une charge positive, ce qui facilite l'adsorption de substances anioniques.

#### II.3.2. Influence de la température

L'adsorption physique se produit à des températures basses et libère de la chaleur, tandis que l'adsorption chimique nécessite des températures plus élevées et absorbe de la chaleur. Ainsi, la température est un facteur crucial à considéré dans l'analyse cinétique de l'adsorption [7].

#### II.3.3. Influence de la nature de l'adsorbant sur l'adsorption

Les adsorbants peuvent être classés en deux catégories:

Les adsorbants apolaires: qui présentent une plus grande affinité pour les substances non polaires. Parmi ces derniers, on trouve des exemples tels que le charbon, le graphite, le talc, etc.

Les adsorbants polaires: qui ont la capacité d'adsorber des électrolytes. Dans ce cas, l'adsorption est sélective. En fonction de la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront retenus. Parmi ces adsorbants polaires, on peut citer le silica gel et divers types d'argiles [8].

#### II.3.4. Influence de l'adsorbat sur l'adsorption

La structure chimique des solutés influe également sur l'adsorption. Par exemple, les composés aromatiques présentent une meilleure capacité d'adsorption par rapport aux

composés aliphatiques contenant le même nombre de carbones. De plus, l'introduction du groupe hydroxyde dans les composés tend à réduire l'ampleur de l'adsorption [9]

#### II.3.5. Influence de la Surface spécifique

La surface spécifique représente une mesure cruciale de la capacité d'adsorption de l'adsorbant, définissant la surface accessible par unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus étendue si l'adsorbant est poreux [10].

#### II.3.6. Influence de la Porosité

L'adsorption d'une substance augmente lorsque la taille des particules et des pores de l'adsorbant diminue. Ce pendant, si le diamètre des pores est plus petit que celui des molécules, l'adsorption de ce composé peut être négative, même si la surface de l'adsorbant a une forte affinité pour le composé. La répartition des tailles des pores joue un rôle crucial dans la cinétique globale du processus d'adsorption [11].

#### II.3.7. Influence de la Polarité

Les solides polaires ont tendance à adsorber sélectivement les corps polaires, tandis que les solides apolaires ont tendance à adsorber les corps apolaires. L'intensité d'adsorption est plus élevée pour les corps ayant une affinité relativement plus grande pour le soluté que pour le solvant [12].

#### II.3.8. Influence du temps de contact

L'analyse cinétique des processus d'adsorption offre des indications sur le mécanisme d'adsorption ainsi que sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide La cinétique d'adsorption reflète l'évolution temporelle du processus d'adsorption. C'est un paramètre crucial à considérer lors du choix d'un adsorbant. Une adsorption rapide est recommandée pour les méthodes de traitement utilisant l'adsorption comme processus de purification [13].

#### II.4 Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se déroule principalement en trois étapes, chacune contribuant à la vitesse totale du processus comme est mentionné dans la figure II.3.

- 1. Diffusion extra-granulaire de la matière: il s'agit du transfert du soluté (adsorbat) vers la surface des grains (adsorbant).
- **2. Diffusion intra-granulaire de la matière:** cela implique le transfert de la matière à l'intérieur de la structure poreuse, depuis la surface externe des grains vers les sites actifs.
- **3. Réaction d'adsorption au niveau des sites actifs:** une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [14].

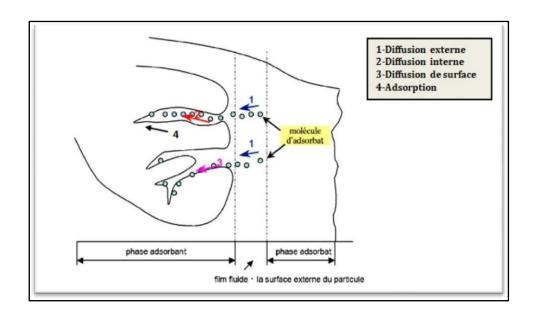


Figure II.3. Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain [15].

#### II.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption

#### II.5.1. Cinétique du pseudo premier ordre

C'est le modèle cinétique le plus ancien, formulé par Lagergren en 1898. Selon ce modèle, l'adsorption est vue comme étant restreinte par la formation de liaisons entre le soluté et les sites actifs. L'équation de Lagergren, qui régit la cinétique d'adsorption du premier

ordre, est la suivante [16]:

Ln 
$$(q_e-q_t)=\ln q_e-k_1$$
 (1)

q<sub>e</sub>: quantité de soluté adsorbée (mg/g) à l'équilibre

t: temps de contact en mn.

q<sub>t</sub>: quantité de soluté adsorbée (mg/g) à l'instant t.

 $\mathbf{K_1}$ : la constante de vitesse (mn<sup>-1</sup>).

dont la valeur est déterminée en traçant:  $\ln (q_e-q_t) = f(t)$ .

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre décrit la relation entre la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre et celle à un temps antérieur à l'équilibre, ainsi que le temps d'agitation de l'extractant. En d'autres termes, la vitesse de sorption est plus élevée lorsque le système est loin de l'équilibre. Cette relation est représentée par la courbe  $Ln\ (q_e-q_t)$  en fonction du temps d'agitation.

$$\ln(q_e-q_t)=f(t)$$
(2)

La valeur de q<sub>t</sub> est déterminée par la relation:

$$\mathbf{q_t} = \underline{(C_0 - C_t)^* V}$$

$$\mathbf{m}$$
(3)

C<sub>t</sub>: concentration résiduelle de la solution (mg/l) à l'instant t.

 $C_0$ : concentration initiale de la solution (mg/l).

V:volume de la solution (1)

m:quantité d'adsorbant en solution (g).

#### II.5.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

La vitesse d'adsorption pseudo-seconde, établie par Blanchard, est fonction de la quantité adsorbée à l'équilibre [17].

L'équation du cinétique pseudo-second ordre est exprimée par:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$
(4)

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$$
 (5)

 $\mathbf{K}_2$ : la constante de vitesse d'adsorption (g/(mg.mn)), dont la valeur et  $\mathbf{t}$  déterminée en en traçant la courbe:

$$\boxed{\frac{t}{q_t} = (t)}$$
 (6)

#### II.6. Isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques et empiriques ont été développés pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption, chacun étant basé sur des hypothèses et des approximations spécifiques. Parmi les modèles largement utilisés, on peut mentionner .

#### II.6.1. Modèle de l'isotherme de Langmuir

La théorie élaborée par Langmuir a facilité l'analyse de l'adsorption des molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Cependant, l'utilisation de l'isotherme de Langmuir se révèle complexe dans le cas de systèmes naturels, où l'adsorption en couche simple sur un unique type de site est peu fréquente. L'équation représentant cette isotherme est la suivante [18].

$$\frac{\text{Ceq}}{\mathbf{Q}e} = \frac{1}{Kb} + \frac{1}{b} + Ceq \tag{7}$$

C<sub>eq</sub>: Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

qe: Quantité de substance adsorber par unité de masse de l'adsorption(mg/g).

**K**:constantecorrespond à l'énergie d'adsorption.

**b**:capacité maximale d'adsorption.

#### II.6.2. Model de l'isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a avancé un nouveau modèle à fin d'expliquer l'adsorption dans les milieux gazeux ou liquides. Ce modèle se présente sous la forme d'une équation comportant de ux paramètres (Kfetn) et postule une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support, ce qui se traduit par une adsorption en sites localisés [19]. Cette formulation est la suivante :

$$q_e = K_f C_{eq}^{1/n}$$
 (8)

Sachant que:

qe: la quantité d'entités adsorbées par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

Ceq: la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

**K**<sub>f</sub>: la constante de Freundlich (L/mg).

n: paramètre énergétique de Freundlich.

Quand  $\bf n$  prend des valeurs entre1et10, cela suggère une adsorption favorable, mais si  $\bf n$  est inférieur à  $\bf 1$ , cela indique une faible adsorption. Les paramètres de Freundlich,  $\bf K_f$  et  $\bf n$ , peuvent être évalués expérimentalement en prenant le logarithme de l'expression, ce qui donne :

$$lnq_e = lnK_f + -lnC_{eq}$$
 (9)

#### II.6.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin prend en considération la diminution linéaire de la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche de recouvrement à mesure que le

recouvrement progresse, en raison de la réduction des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ainsi, l'adsorption est définie par une répartition uniforme des énergies de liaison à la surface. L'expression de l'isotherme de Temkin est donnée par [20].

$$q_e = B_1 ln K_t + B_1 ln C_{eq}$$
 (10)

#### II.4. Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes impliquant un adsorbant et un adsorbât présentent des comportements variés qui ne se ressemblent pas tous. Expérimentalement, on identifie quatre catégories principales, à savoir :

- ✓ **S** (Sigmoïde).
- ✓ L (Langmuir).
- ✓ **H** (Haute affinité).
- ✓ C (Partition constante).

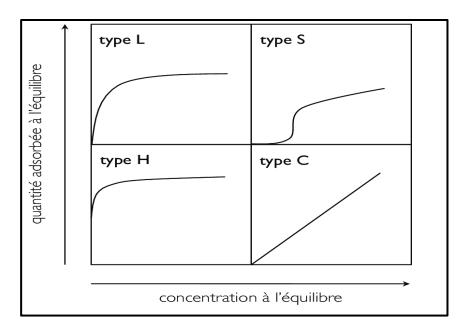
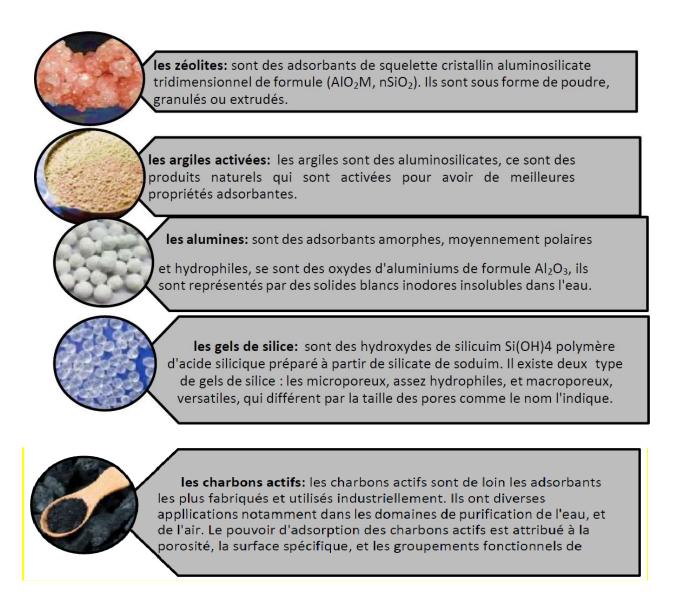


Figure II.4. Classification des isothermes d'adsorption[21].

#### II.7. Matériaux adsorbants

Les solides qui agissent comme adsorbants se distinguent par leur structure microporeuse, cequileur donneune surface active de masse considérable. Cesadsorbants sont généralement d'origine organique (végétale ou animale) ou minérale, et sont utilisés directement ou après un traitement d'activation visant à accroître leur porosité.

Voici les adsorbants les plus couramment employés dans les applications de traitement des eaux : figure II.4.



**Figure II.5.** Les principaux adsorbants.

En plus de cette diversité d'adsorbants, de nombreuses études se concentrent sur l'utilisation d'adsorbants dérivés de déchets naturels, tels que la sciure de bois, les coquilles de noix, l'écorce de grenade la peau d'orange ou encore les déchets de blé. Ces adsorbants sont des matériaux naturels disponibles en grandes quantités et à faible coût.

#### II.7.I. Description du grenadier

Le terme grenade vient du latin « malum granatum » qui signifie : « fruit à petits grains » [69]. La grenade est un fruit sphérique, quelquefois aplati, de 5 à 12 cm de diamètre, à écorce dure et coriace de couleur jaune-rouge violacée avec des nuances brunâtres ; elle renferme, dans ces « loges »

délimitées par des cloisons épaisses, de nombreuses graines translucides. La saveur de la grenade, douce et légèrement acidulée, est la résultante d'un équilibre harmonieux entre deux de ses constituants : les glucides, d'une part, et les acides organiques, d'autre part [70]. Selon Mortan (1987), la cueillette de la grenade se fait de 5 à 7 mois après la floraison. Elle ne mûrit plus après la cueillette ; il est donc important qu'elle soit cueillie à maturité.





Figure II.6. Photographie des feuilles, des fleurs et des fruits de grenadier (Anonyme) [71].

#### III.7.2. La production de grenade en Algérie

Bien que le grenadier soit peu exigeant, les plantations ne sont pas très importantes en Algérie. Il existe de nombreuses variétés de grenades, de qualité très différentes. Plusieurs sortes de grenadier sont signalées dans des petites jardins en Kabylie, on ne connaît que leurs appellations locales telles que « Lahlou » , « Elmouze » , etc. Actuellement, l'État a autorisé quatorze (14) variétés pour la production et la commercialisation [70].

## II.7.3. L'écorce de grenade

L'écorce du fruit du grenadier est également appelée « malicorium », il s'agit de la partie dure du fruit. Elle représente environ 50 % du poids total de la grenade. Elle est généralement utilisée séchée, sous forme de morceaux brunâtres ou vert-rougeâtres à l'extérieur, un peu verruqueux, brillants, jaunâtres sur la face intérieure. Ces fragments sont de consistance coriace ; ils sont formés d'un parenchyme de cellules à paroi minces, au milieu desquelles on distingue des groupes de cellules pierreuses et de faisceaux fibro-vasculaires [72].

# II.7.4. Composition chimique de l'écorce de grenade

Diverses propriétés biologiques démontrées par la peau de grenade ont été associées à la

présence de flavonoïdes et de tanins. Parmi les graines, la pelure et le jus, la pelure est le constituant qui possède une activité antioxydante la plus élevée, en bonne corrélation avec la teneur élevée en polyphénols [73]. Cette partie du fruit contient les punicalagines, qui font partie de la famille des ellagitannins, c'est-à-dire les tanins secondaires. Tous ces ellagitannins ont la capacité d'être hydrolysés en acide ellagique. La punicalagine est un polyphénol volumineux [74].

Tableau II 2: Composition chimique de la peau de grenade [74].

Partie du fruit	Composition				
	Acide hydroxybenzoïque: l'acide gallique et l'acide ellagique				
	Acide hydroxycinna mi que				
	Dérivés de flavones: molécules de coloration jaune				
	Anthocyanidines: responsables de la couleur rouge des grenade				
La peau de la grenade (Malicorium)	<ul> <li>nombreux ellagitanins: tels que la punicaline, la punicalagine, la corilagine, la granatine A et la granatine B, ces tanins représentent jusqu'à 28% de la peau du fruit</li> <li>La pelletiérine pourrait aussi se trouver dans la peau de la grenade</li> </ul>				

## Références bibliographiques

- [1] Ghaddab.ChE,G.Z,Etudedel'adsorptiond'unpolluantsurlasurfaced'unadsorbant préparé à partir de la sciure de bois. Mémoire de master Université de Biskra(2020).
- [2] Messemeche.F,Etudequalitativeetquantitativedel'adsorptiond'uncolorant organique sur le charbon actif (Doctoral dissertation) (2013).
- [3] https://www.google.com/search?sca\_esvconsultéle27/04/2024
- [4] Halimi. H, E., Ayad, M., & Rida, K. E, Synthèse d'un charbon actif pour l'élimination des polluants en phase aqueuse par adsorption et photocatalyse (Doctoral dissertation, Université de Jijel) (2018).
- [5] Bouchelta, C, Etude de l'adsorption des metaux Hg2+, Cu2+, Zn2+, Fe3+, Cr6+ sur charbon actif en grain. Modélisation(2003).
- [6] E.Errais, Réactivité des urface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants

- Anioniques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg -Tunis, (2011).
- [7] Boutira.F,Préparationdenouveauxmatériaux-Applicationàl'adsorptiondes polluants organiques Universite Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou(2014).
- [8] Medjda.B,Etudedel'adsorptiondudiclofénacsurdiversadsorbantseneaudistillée. Effet des paramètres opératoires. Mémoire de master Université de Biskra(2020).
- [9] sadouki.f, touil.b, élimination du bleu de méthylènepar adsorption sur charbon actifUniversité Abdel Hamid Ben Badis Mostaganem (2021/2022).
- [10] Saifi.F, Naimi.H, Etude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption des métaux lourds sur des Zéolites Na-Y, Universite Kasdi Merbah Ouargla (2018/2019).
- [11] Djakmo .N, Bettayeb .K, Optimisation des isothermes d'adsorption du 2-Mercaptobenzothiazole sur le charbon actif à base de Marc de raisin par la méthodelinéaire et non-linéaire Universite Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem (2020/2021).
- [12] Zahaf. F, Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des Polluants. Thèse de doctorat en sciences, université Mustapha Stambouli de Mascara ,243 P(2017)
- [13] Foulani. O, Boulghiti. A Valorisation d'une diatomite de Sig en la fonctionnalisant et son application dans l'adsorption de polluants : Arsenic et chromeVI, Universite Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem (2022/2023).
- [14.15] Gouasmia.Kh, Soltani R, Etude de la conversion de la biomasse Zizphus jujuba en charbon actif par activation chimique, Université Larbi Tébessi Tébessa (22/06/2022).
- [16] Belaid.D, Kacha.S, Étude cinétique et thermodynamique del'adsorptiond'uncolorant basique sur la sciure de bois. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science,24(2), 131–144(2011).
- [17] Fayoud.N, Alami.S, Younssi.S, A.Tahiri, Albizane.A cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic studyofthe adsorptionofmethyleneblue on woodashes), Revised 05Nov 2015, Accepted (12 Nov 2015).
- [18,19] Caroline Soares Pereira. Influence de la matière organique dissoute d'origine

urbaine sur la spéciation des micropolluants : de la station d'épuration au milieu récepteur. Chimie inorganique. Université Paris-Est, Français(2016).

- [20] Dada.A.O,Olalekan.A.P,Olatunya.A.M,Dada.O, Langmuir, Freundlich,Temkinand Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, Journal of Applied Chemistry, Vol.3, pp.38-45, (2012).
- [21] Hammou.S, Gaboussa.S, élimination des polluants organiques par adsorption sur bentonite de Touggourt, Université Echahid Hamma Lakhdar Eloued (2015/2016).
- [22] gharbi. h. k, 2. guentrah.K, isothermes d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile, Abdel Hamid Ibn Badis Université, Mostaganem (2020/2021).

# Revues bibliographique sur le procédé d'adsorption

# **CHAPITRE III**

# ETUDE DE L'ADSORPTION DU (BM/RC) SUR LES ECORCES DE GRENADE

#### **INTRODUCTION**

Dans ce chapitre, nous présentons l'art expérimental à savoir la préparation d'un biomatériau et son application environnementale. Dans ce travail, nous avons opté pour l'adsorption. Notre objectif est d'évaluer l'efficacité de matériaux naturels tels que l'écorces de grenade brute dans l'élimination du colorant nommé Bleu de Méthylène et Rouge Congo.

#### III.1. Matériels et verreries utilisés

#### III.1.1. verreries utilisés

Verreries ordinaires (Bêcher, erlenmeyer, burette, cristallisoir, entonnoir ...) Verreries de mesure (Fiole jaugée, pipette, éprouvette,.....)

#### III.1.2. Matériels utilisés

- Balance analytique.
- Plaque chauffante et agitatrice pH mètre.
- Colorimètre.
- Thermomètre.

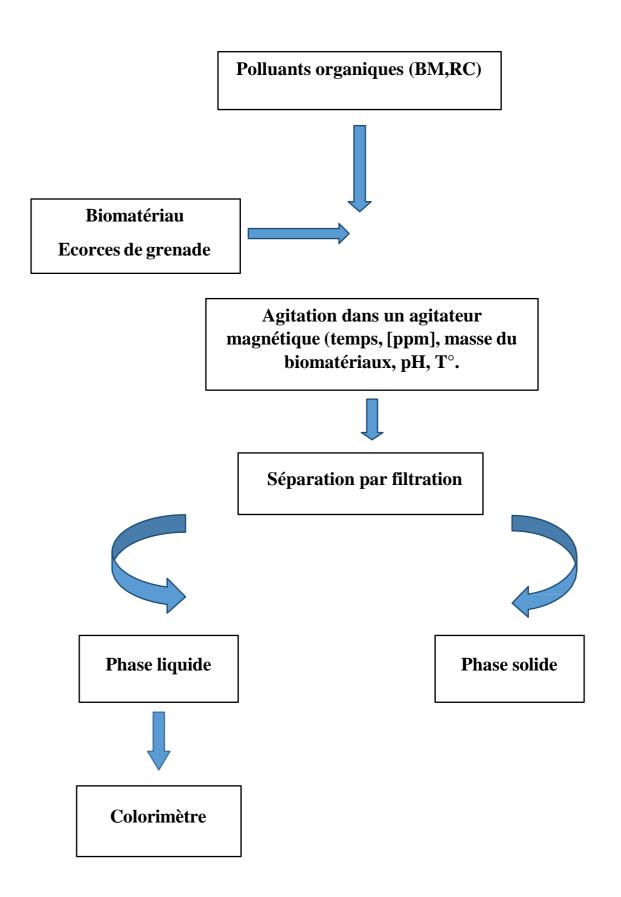
III.1. Tableau des réactifs chimiques utilisés.

Réactif	Formule	Masse molaire
Bleu de Méthylène	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> CIN <sub>3</sub> S	319 ,85g/mole
Rouge Congo	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	696 ,6 g/mole
Hydroxyde de sodium	NaOH	40 g/mole
Acide chlorhydrique	HCl	36 ,46 g/mole

#### III .2. Protocol expérimentale d'adsorption

Le protocole expérimental adopté pour l'adsorption des colorants organiques Bleu de méthylène et Rouge Congo est illustré dans la **figure.III.1**. La détermination de la concentration résiduelle des colorants dans la phase aqueuse après adsorption a été réalisée par colorimétrie.

Dans cette étude, nous avons examiné l'influence de plusieurs paramètres physicochimiques, tels que le (le temps de contact ,la concentration initiales des colorants , la masse du bio adsorbant , le pH et la température du milieu réactionnel ), sur l'efficacité et la capacité d'adsorption des deux colorants par un biomatériau dérivé des écorces de grenade sous leur forme brute . Les données expérimentales obtenues ont été modélisées à l'aide des isothermes de Langmuir et Freundlich, et les cinétiques d'adsorption ont été analysées selon les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre, ainsi l'étude des propriétés thermodynamiques a été étudiée.



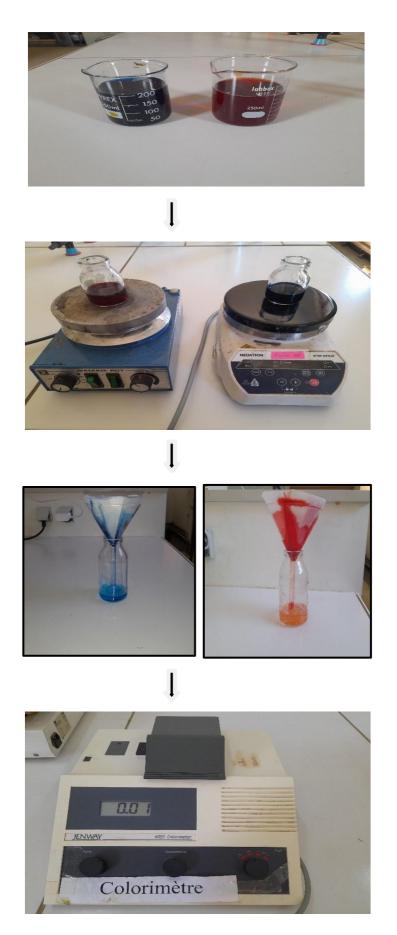


Figure III.1:Schéma représentative des étapes d'expérimentale.

#### III.3. Préparation du bio matériau

#### III.3.1. Les écorces de grenade

Les écorces de grenades utilisés dans cette étude ont été prélevés à partir de grenade . Après avoir été lavés avec de l'eau du robinet pour éliminer toute impureté, ils ont été séchés dans l'étuve à une température de  $80C^0$  durant 3 heures puis ils ont été broyés et tamisés pour obtenir des particules de taille uniforme inferieur à  $200\mu m$ 





Figure III.2 : lavage des écorce de grenade





Figure III.3 : Séchage et broyage des écorces de

# Caractérisation physico-chimique du biomatériau

# L'analyse par spectroscopie FT-IR

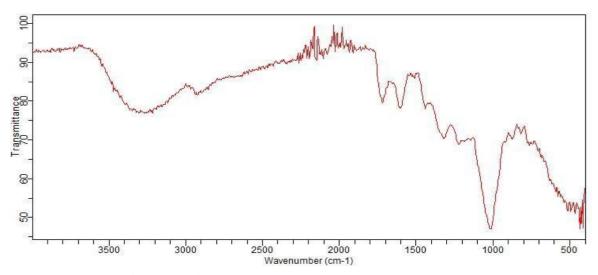


Figure III.4 Spectre Infra rouge à transformée de Fourier

	Bande	
Bande caractéristique	d'absorption cm <sup>-1</sup>	Interprétation
large bande de vibrations d'élongation		Présence importante de groupes hydroxyles,
des liaisons -OH	3300	caractéristiques des tanins et flavonoïdes.
Bande de vibration d'élongation		Indique des chaînes carbonées saturées,
C-H (aliphatiques, CH2 et CH3)	2900	probablement issues des acides gras ou
		composés terpènes.
Vibrations d'élongation des liaisons		Présence de composés carbonylés, comme
C=O (carbonyles)	1700–1730	les acides phénoliques (ellagique,
		gallique) ou esters.
Vibrations d'élongation des liaisons		Confirmation de structures
C=C aromatique.	1600–1650	aromatiques (flavonoïdes, tanins condensés).
Vibrations d'élongation des liaisons		Groupes fonctionnels
C-O (alcools, éthers, acides).	1200–1300	des polyphénols, sucres, ou acides
		carboxyliques.
Vibrations d'élongation des liaisons		Présence probable
C-O-C ou C-OH.	1000–1100	de polysaccharides ou glycosides.
Déformation hors du plan des liaisons		
des C-H aromatique	600–900	Confirmation supplémentaire de noyaux aromatiques substitués.

III.5.L'étude de l'adsorption des colorants BM/RC

III.4. Etude paramétriques

Dans la présente étude nous utilisons les écorces de grenade dans tous les essais

d'adsorption des colorants "Bleu de méthylène" et "Rouge Congo".

L'étude consiste à mettre en contact, sous agitation pendant une durée déterminée, une

masse de biomatériau (EG) et un volume déterminé d'adsorbat en solution de concentration

connue, afin de déterminer les paramètres optimums (temps de contact, concentration initial,

masse d'adsorbant, pH, et température du milieu réactionnel).

Afin de calculer les concentrations résiduelles dans la phase aqueuse après le

processus d'adsorption des deux colorants utilisés (BM/RC) dans la présente étude nous avons

tracer les courbes d'étalonnage relatives à chaque colorant.

III.4.1. Préparation des solutions diluées et courbes d'étalonnages

A partir d'une solution mère déjà préparée, nous avons pris les volumes suivants en ml

(10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90). Chaque volume de solution est dilué jusqu'à (100ml).

Pour obtenir les concentrations des solutions préparées, nous avons utilisé l'équation de

dilution suivante:

 $C_1V_1 = C_2V_2$ 

Avec:

\_. \_.

C1: Concentration de la solution mère (mg /l).

V<sub>1</sub>: Volume de la solution mère à prélever.

C<sub>2</sub>: Concentration de la solution fille.

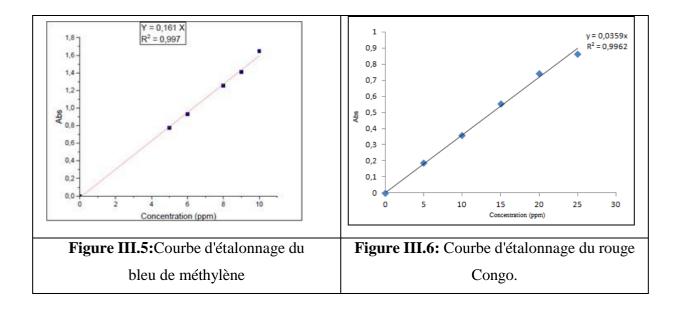
V2: Volume de la solution mère fille.

Les solutions préparées sont analysées par colorimétrie.

Après on trace la courbe d'étalonnage A=f (C). Les courbes d'étalonnage tracées sont

représentées ci-dessous:

38



#### III.5.2.1. Etude cinétique

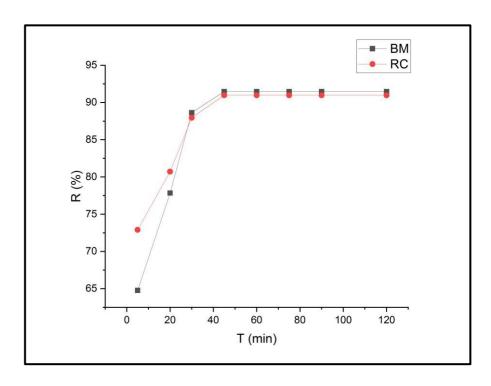
Le temps de contact est un paramètre important dans les procédés d'adsorption, la courbe illustrée dans la figure N°III.7 représentent les rendements d'élimination du bleu de méthylène et du Rouge Congo par le biomatériau (EG) en fonction du temps. L'influence du temps de contact a été étudiée en agitant 25ml de solution de colorant (BM/RC) des concentration de (6ppm/5ppm) respectivement avec une masse de 0,1g du biomatériau, sous une agitation moyenne constante durant un intervalle de temps allant de 5 à 120 minutes à température ambiante (20°C). Les échantillons prélevés à différents intervalles de temps sont ensuite filtrés puis analysé à l'aide d'un colorimètre. Les résultats sont illustrés sur la courbe  $\mathbf{R}\% = \mathbf{f}(\mathbf{t})$ .

La quantité de colorant adsorbée est exprimée en ppm en fonction du temps.) en utilisant les équations suivantes :

$$R(\%) = \underbrace{A_0 - A_t}_{A_0} *100$$

D'où

A0: absorbance initiale (colorant).
At: absorbance à l'instant "t".

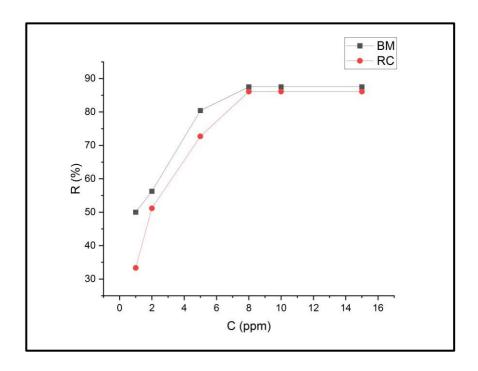


**Figure III.7:** Effet du temps de contact sur le rendement de l'adsorption du (BM/RC), m=0.1g, [6ppm (BM )/5ppm (RC)], T=20°C (ambiante).

D'après la figure III.7 les résultats obtenus montrent que le biomatériau "écorce de grenade" a un bon pouvoir adsorbants dont l'équilibre est atteint à environ 40 minutes pour les deux colorants (BM/RC) avec un rendement de 91.47% (BM) et un rendement de 90.96%. (RC). Au de la de 40 min on remarque une stabilité du rendement d'élimination pour les deux colorants, cet équilibre du système est dû probablement à l'occupation quasi- totale des sites d'adsorption disponibles; on observe un plateau qui correspond à un état d'équilibre. Cela peut être expliqué par le fait qu'à partir de l'équilibre la surface spécifique est saturée (même si on augmente le temps de contact la quantité adsorbée reste invariable).

#### III.5.2.2. Effet de la concentration

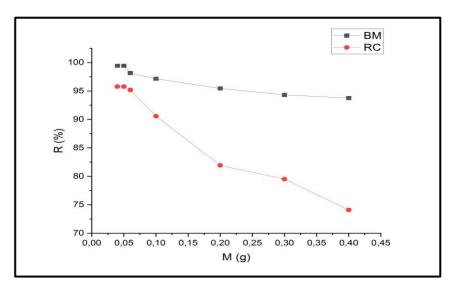
Cette étude a été réalisée en maintenant des masses de l'adsorbant "écorces de grenade" constantes de à 0,1 g, pendant une durée de contact préalablement fixée t=40min. la concentration initiale des deux colorants a été varié de (1/2/5/8/10/15 ppm) Les résultats sont présentés dans la figure III.8.



**Figure III.8**: Effet de la concentration sur le rendement l'adsorption du (BM/RC). m=0.1g, t=40 min, T=20°C (ambiante).

Les résultats illustrés dans les figures III.8 montrent que les concentrations optimales pour les deux colorants (BM/RC) est de l'ordre de 8 ppm pour, ce qui permet d'atteindre une adsorption maximal de 86.09 % (RC) et 87.5% (BM).

#### III.5.2.5. Effet de la masse de l'adsorbant

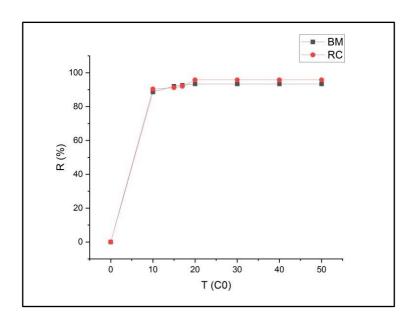


**Figure III.9**: Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du (BM/RC). t=40 min, T=20°C, C : [RC:8ppm/BM:8ppm].

L'effet de la masse de l' adsorbant (EG) a été examiné dans une fourchette de (0.4/0.3/0.2/0.1/0.06/0.05/0.04) g, pour une concentration initiale de colorants BM/RC (8 ppm) , avec une agitation constante pendant 40 minutes, à température Ambiante. Les résultats montrent que les meilleurs rendement sont obtenus pour des masses de 0,05 g d'adsorbant, au delà de cette asse on remarque une diminution des rendements de l'adsorption.

#### III.5.2.5. Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption des colorants (BM/RC) par le biomatériau (EG) a été étudié dans un intervalle de température allant de ( 10/15/17/20/30/40/50°C). Pour cette étude l'agitation du mélange phase aqueuse-solide est assurée par agitation magnétique sur un bain marie pour pouvoir contrôler la température. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures ci-dessous:

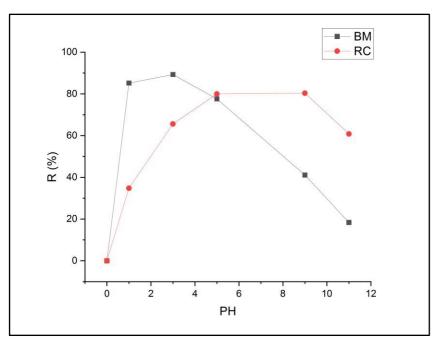


**Figure III.10**: Influence de la température sur l'adsorption du (BM /RC). m= 0,05 g, t=40 min, T=20°C, C : [RC:8ppm/ BM:8ppm].

Les courbes illustrées dans la figures III.10 montrent que les rendements maximum sont obtenus à 20°C 95.78 (RC)% et 93.37 % (BM) respectivement, au delà de cette température le rendement reste invariable, ceci peut être expliqué par le comportement exothermique des réactions d'adsorption.

#### III.5.2.4Effet du pH de la phase aqueuse initiale

Pour examiner comment le pH affecte l'adsorption du (BM/RC)c par les (EG), plusieurs expériences ont été réalisées à des valeurs de pH variées, allant de 2 à 12. Ces expériences ont impliqué l'ajout de HCl 0,1N ou de NaOH 0,1N. Les résultats sont présentés dans les figures III.11.



**Figure III.11**:Influence du pH sur l'adsorption: t=40 min, m=0,05g, T°=20°C, C: 8ppm (BM/RC).

Cette étude montre l'influence du pH sur la capacité d'adsorption des colorants de BM/RC. En milieu acide (pH bas) : pH= 3 (BM) et pH= 5 (RC), la capacité d'adsorption est élevée car les sites d'adsorption interagissent mieux avec les molécules ciblées. Cependant, lorsque le pH augmente et que le milieu devient plus basique, la capacité d'adsorption diminue progressivement en raison du changement de charge des sites d'adsorption et de la diminution de leur interaction avec ces molécules. Ces résultats soulignent l'importance du contrôle du pH pour optimiser la performance de l'adsorption, car les conditions chimiques du milieu influencent fortement l'efficacité des matériaux adsorbants.

#### III.5.2.7 . Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin d'analyser la cinétique d'adsorption nous avant utilisé deux modèles celui du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Le modèle le plus adéquat est sélectionné en se basant sur le coefficient de corrélation R<sup>2</sup>, qui représente le mieux les données.

#### A. Le modèle du pseudo premier ordre

Selon la méthode proposée par Lagergren, la constante de vitesse d'adsorption  $K_v$  ainsi que le coefficient de corrélation  $R^2$  ont été calculés après avoir tracé le graphique de log (qe - qt) en fonction du temps (en minutes) conformément à l'équation :

$$ln(q_e-q_t)=f(t)$$

$$\mathbf{q_t} = \mathbf{C_0} - \mathbf{C_e} * \mathbf{V}$$

$$\mathbf{m}$$
(5)

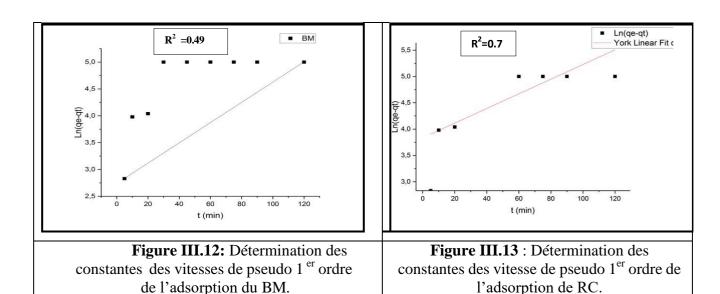
Avec:

qe: quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g)

qt: quantité d'adsorbat au temps t (mg/g)

t: temps de contact (min)

**k**<sub>1</sub>: constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min<sup>-1</sup>)



# B. Le modèle du pseudo second ordre

La figure ci-dessous illustre la cinétique du modèle de pseudo-second ordre, représentée par la relation (t/Qt = f(t)) selon l'équation suivante

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \qquad (6)$$

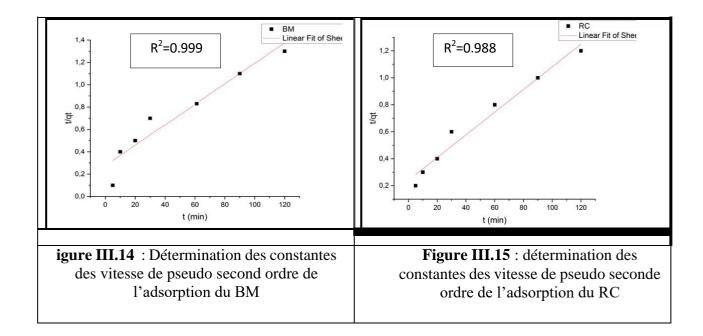
Avec:

q<sub>e</sub>: quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g)

qt: quantité d'adsorbat au temps t (mg/g)

t: temps de contact (min)

 $k_2$ : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre .

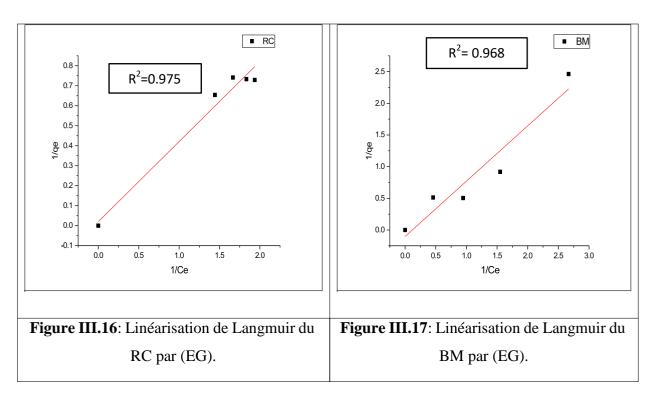


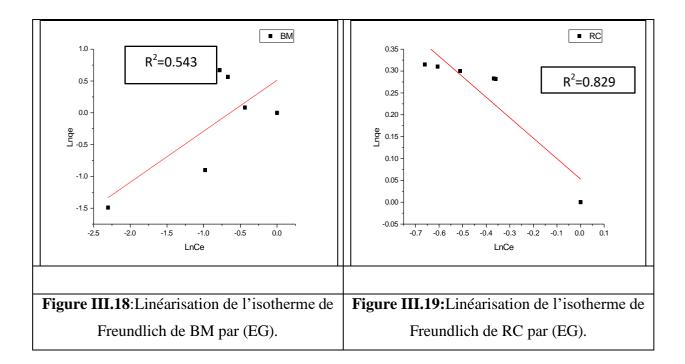
Selon les figures **III.12 III.13 III.14 III.15**, l'adsorption du BM et RC par le biomatériaux est mieux décrite par le model cinétique de second ordre suite aux valeurs des coefficients de corrélation R<sup>2</sup> qui est égal 0.999 BM et 0.998 RC, comme est montre dans le tableau ci dessous :

Adsorbant	Adsorbant	R <sup>2</sup> ordre 1	R <sup>2</sup> ordre 2
BM	EG	0.49	0.999
RC		0.7	0.988

### III.5.2.8. Isothermes d'adsorption

Nous avons appliqué les deux modèles d'adsorption, Freundlich et Langmuir, pour le biomatériau (EG) .Les résultats obtenus sont présentés dans les graphes cidessous :





D'après les résultats présentés dans les figures III.16 et III.17, on constate que l'adsorption du BM et RC par le biomatériau (EG) est confirmée par le modèle Langmuir, et que l'adsorption se fait en monocouche.

**Tableau III.3:** Constantes des deux isothermes d'adsorption du BM et RC par les EG.

Matériau (EG) / modèle	Freundlich			Langmuir		
d'isothermes	$Lnq_e = LnK + 1$ $Ln C_e$		_1	=_1 *_	_1	
	n		$\mathbf{Q}_{\mathbf{e}}$	$\mathbf{bq_m}$	Ce	
Constantes	N	K (1/g)	$\mathbb{R}^2$	q(mg/g)	b (1/g)	$\mathbb{R}^2$
BM	0.512	0.80	0.543	4.73039	0.242	0.968
RC	9,415	1,051	0,829	49.26	0.05066	0.975

#### I.6.2.8. Etude thermodynamique d'adsorption de matériaux (EG)

Le calcul des paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention en calculant l'énergie libre  $\Delta G$  donnée par l'équation :

$$\Delta \mathbf{G} = \Delta \mathbf{H} - \mathbf{T} \Delta \mathbf{S} \tag{7}$$

 $\Delta G$ : L'enthalpie libre (joule/mole)

ΔH : L'enthalpie (joule/mole)

 $\Delta S$ : L'entropie (joule/mole,K)

#### T : Température absolue (K)

En général, lorsqu'un phénomène d'adsorption se produit, il est toujours associé à un processus thermique qui peut être soit exothermique (avec  $\Delta H^{\circ} < 0$ ) soit endothermique (avec  $\Delta H^{\circ} > 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption, notée  $\Delta H^{\circ}$ , constitue le critère principal permettant de distinguer la chimisorption de la physisorption. Notant qu'à partir de la constante d'équilibre  $k_c$ , qui peut être calculé par la relation suivante :

$$k_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (8)$$

$$\Delta G = -\mathbf{R} \, \mathbf{T} \cdot \ln k_c \quad (9)$$

Avec:

Kc: Constante d'équilibre

ΔG: L'enthalpie libre (joule/mole)

T : Température absolue (K)

Co: Concentration initiale de l'adsorbat

Ce : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

R : Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K)

En traçant graphiquement Ln  $k_c$  en fonction de l'inverse de la température (1/T), on obtient une droite dont la pente est égale à - $\Delta H^{\circ}$  /R et dont l'ordonnée à l'origine est  $\Delta S^{\circ}$ /R

$$LnK_{C} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T}$$
 (10)

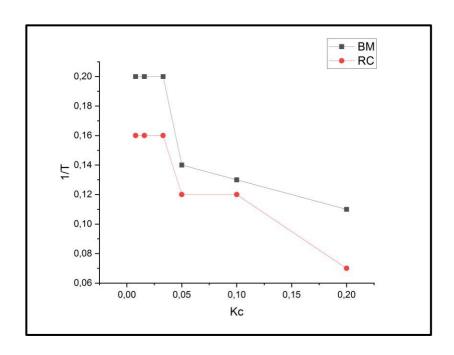


Figure III.16: paramètre thermodynamique d'adsorption du colorants RC et BM

**Tableau III.4 :** tableau des paramètres thermodynamiques du RC et BM.

	$\Delta H^0(j.mol^{-1}k^{-1})$	$\Delta S^0(j.mol^{-1}k^{-1})$	$\Delta \mathbf{G}^{0}(\mathbf{j.mol}^{-1}.\mathbf{k}^{-1})$
BM	-1.57	0.08	-3.17
RC	-3.32	1.08	-24.92

L'étude thermodynamique a montré un comportement différent entre les deux colorants étudiés. Les résultats ont montré que l'adsorption du (BM/RC) est caractérisée par un  $\Delta H^{\circ}$  négatif, indiquant que les réactions sont exothermiques, nécessitant un dégagement de chaleur, par ailleurs, Les valeurs positives de l'entropie montrent que l'adsorption du colorant sur ces biomatériaux est accompagnée par un désordre du milieu. D'autre part, les valeurs négatives de l'enthalpie libre  $\Delta G_0$  montrent que le processus d'adsorption est un processus spontané.

# CONCLUSION GÉNÉRALE



#### **CONCLUSION GENERALE**

#### Conclusion générale

L'objectif du présent travail est d'évaluer l'efficacité d'adsorption des colorants organiques industriels (BM/RC) par un bio adsorbant écologique naturel issu des écorces de grenade

Une étude bibliographique approfondie a été réalisée afin de comprendre les caractéristiques des polluants organiques, leur impact environnemental ainsi que les techniques de leurs élimination par adsorption.

Une série d'expériences a été menée pour évaluer l'effet de plusieurs paramètres sur les performances de l'adsorption, notamment le temps de contact, la concentration initiale d'adsorbat, la masse de l'adsorbant, la température et le pH du milieu réactionnel.

L'étude de l'évolution du taux d'élimination R% des polluants (BM/RC) en fonction du temps montre que les (EG) présentent une capacité d'adsorption intéressante au bout de 40 min avec un rendement de 91.47% (BM) et 90.96 %. (RC).

L'efficacité de l'adsorption des deux polluants dépend considérablement de la quantité d'adsorbants dont la masse optimale est de 0.05g.

L'adsorption des deux colorants (BM/RC) est optimale à une concentrations d'environ 8 ppm pour le BM/RC, ou l'efficacité d'élimination atteint environ 86.09 % (RC) et 87.5% (BM).

Les rendements maximums sont obtenus à 20°C avec 95.78% (RC) et 93.37 % (BM) respectivement, au delà de cette température le rendement reste invariable, ceci peut être expliqué par le comportement exothermique des réactions d'adsorption.

L'étude de l'influence du pH montre que les meilleurs taux d'élimination des deux colorants sont obtenus en milieu acide: pH= 3 (BM) et pH= 5 (RC)acide au delà de ces valeurs le rendement R% diminue considérablement.

L'étude de la cinétique a révélé que le processus d'adsorption suit le modèle du pseudo-second ordre pour les deux colorants (BM/RC).

Concernant la modélisation des isothermes, les résultats ont montré que le modèle de Langmuir décrit le mieux le processus d'adsorption pour les deux colorants étudiés, ce qui suggéré une adsorption en monocouche sur une surface homogène.

#### **CONCLUSION GENERALE**

Sur le plan thermodynamique, les deux colorants étudiés présentent le même comportement thermodynamique avec des valeurs de  $\Delta H^{\circ}$  négatifs indiquant que les réactions sont de type exothermiques avec un dégagement de chaleur, par ailleurs, les valeurs de  $\Delta S^{\circ}$  positives et de  $\Delta G^{0}$  négatives indiquent que le processus d'adsorption est spontané et accompagné par un désordre.

Au vu de ces résultats, les écorces de grenade apparaissent comme un bioadsorbant naturel, efficace et peu couteux pour l'élimination de colorants organiques en solution aqueuse. Il est recommandé de poursuivre cette étude sur des effluents réels afin d'évaluer leur potentiel en conditions industrielles.

#### ملخص

يهدف هذا البحث إلى تقييم أداء مادة حيوية طبيعية، وهي مسحوق قشور الرمان الخام

في إزالة صبغتين عضويتين: الأحمر الكونغو والأزرق الميثيلين، الموجودتين في المحاليل المائية

تم اختبار فعالية المادة الحبوية بناءً على العديد من معلمات التشغيل مثل وقت التلامس، وكثلة المادة الماصة، ودرجة الحرارة، والرقم الهيدروجيني، والتركيز الأولى للأصباغ

كشف التحليل الحركي أن امتصاص كل من الصبغات يتبع نموذج الحركية من الدرجة الثانية الزائفة، مما يشير إلى تفاعل كيميائي محتمل بين المواقع النشطة للمادة الماصة وجزيئات الصبغة

من الناحية الديناميكية الحرارية، تشير النتائج إلى أن عملية الامتزاز تلقائية وطاردة للحرارة لكلا الصبغتين المدروستين

على القضاء بشكل فعال على إمكاناتها باعتبارها مادة (ND) وأخيرا، تسلط جميع النتائج التي تم الحصول عليها الضوء على قدرة المادة الحيوية ماصة طبيعية وغير مكلفة وصديقة للبيئة

لكلمات المفتاحية

#### **Abstract**

The objective of this study was to evaluate the performance of a natural biomaterial, namely raw date kernel powder (ND), in the removal of two organic dyes: Congo red and methylene blue, present in aqueous solutions.

The effectiveness of the biomaterial was tested based on several operating parameters such as: time contact, adsorbent mass, temperature, pH, initial dye concentration, and kinetic analysis revealed that the adsorption of both dyes followed a pseudo-second-order kinetic model, suggesting a likely chemical interaction between the active sites of the adsorbent and the dye molecules.

Thermodynamically, the results indicate that the adsorption process is spontaneous and exothermic for both dyes studied. Finally, all the results obtained highlight the ability of the biomaterial (ND) to effectively eliminate its potential as a natural, inexpensive and environmentally friendly adsorbent.

#### **Keywords**:

Adsorption – Pomegranate peels – Organic dyes

#### Résumé

L'objectif de cette étude est d'évaluer les performances d'un biomatériau naturel, à savoir la poudre de noyaux de dattes à l'état brut (ND), dans l'élimination de deux colorants organiques : le rouge Congo et le bleu de méthylène, présents dans des solutions aqueuses.

L'efficacité du biomatériau a été testés en fonction de plusieurs paramètres opératoires tels que la temps de contact, masse de l'adsorbant, la température, le PH, la concentration initiale des colorants et le rapport solide/solution. L'analyse cinétique a révélé que l'adsorption des deux colorants suit le modèle cinétique du pseudo-deuxiéme ordre, ce qui suggère une interaction chimique probable entre les sites actifs de l'adsorbant et les molécules des colorants. Sur les plan thermodynamique, les résultats indiquent qui le processus d'adsorption est spontané et exothermique pour les deux colorants étudiés.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus met en évidence la capacité du biomatériau (ND) à éliminer efficacement son potentiel en tant qu'adsorbant naturel peu et respectueux de l'environnement.

#### Mots-clés:

Adsorption – Écorces de grenade – Colorants organiques