

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



Département Génie Chimique
Projet de Fin d'Etudes pour l'Obtention du Diplôme
D'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique
Spécialité : Génie Chimique
Thème

**ADSORPTION DE COLORANT DE L'INDUSTRIE
TEXTILE SUR LES ECORCES D'ORANGE**

Proposé et dirigé par :

Mme S.HADDOUM

Mme F.MEZIANI

Etudié par :

Mme Meryem Bounaas

M^{elle} Soumaya Tadjine

Soutenue le 14 Juin 2015 devant le jury composé de :

M. T.AHMED ZAID	Pr (ENP)	Président
M. A. SELATNIA	Pr (ENP)	Examineur
Mme Y. TCHOULAK	MAA (ENP)	Examinatrice
Mme S.HADDOUM	MAA (ENP)	Promotrice
Mme F.MEZIANI	MAA (ENP)	Promotrice

Promotion 2015

Dédicace

Grace à notre bon dieu « ALLAH » le tout puissant que nous avons pu aboutir à ce modeste travail que je dédie:

A la source de tendresse, de patience, de sacrifices et de générosité, A mes chers parents

A mes frères CHOAIBE, ABDOU, RIDHA et unique sœur AFAF

A mon autre moitié et mon soutien, mon mari HAROUN

A ma belle-famille, père, mère et frères

A tous ceux qui m'ont soutenu tout au long de ce travail

A toute ma famille et toutes mes amies et tous ceux qui me sont chers

BOUNAAS Meryem

Dédicace

Je commence par remercier DIEU d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables, auxquels je dédie ce travail :

A mes deux chers et agréables parents

*A Mon frère RAOUF, mes sœurs NEDJLA et RYMA,
Ainsi que leurs petites familles*

A mon adorable et unique nièce ELENA

A tous ceux qui m'ont soutenu tout au long de ce travail

A mes amis et ma famille et tous ceux qui me sont chers

TADJINE SOUMAYA

Remerciements

Notre travail, comme bien d'autres, a nécessité de nombreux efforts de motivations et de patience qui n'aurait pu aboutir sans la contribution et le soutien d'un grand nombre de personnes. Durant ces quatre mois, nous avons eu la chance de pouvoir vivre des échanges tant scientifiques que personnels avec une multitude de personnes à qui nous consacrons cette humble page de remerciements

Merci à Mesdames S.HADDOUM et F.MEZIANI, nos encadreurs, pour votre temps précieux, votre vision globale et votre caractère humain. Vos formulations et votre esprit critique ont été pour nous une référence.

Nos sincères remerciements vont à Monsieur T.AHMED ZAID, pour avoir accepté de présider notre jury, pour son écoute ainsi que pour son énorme aide en termes de données scientifiques et la mise à notre disposition de matériel nécessaire au bon déroulement de nos expériences.

Nos vifs remerciements vont également à Madame A.TCHOULAK et Monsieur A.SELATNIA, pour avoir accepté d'examiner et de juger notre travail.

Un grand merci à Monsieur O.BAGHRICHE, enseignant à l'université de Constantine de nous avoir ouvert sa porte, et accordé une grande confiance, Merci pour votre forte implication dans ce travail tant sur le plan théorique qu'expérimental.

Nous remercions spécialement monsieur B.BELHAMDI, enseignant à l'USTHB, de nous avoir toujours accueilli, orienté, et surtout aidé à mieux maîtriser le processus expérimental.

Nos remerciements vont également à Monsieur M.DAOUD, enseignant à l'université de Ghardaïa, pour ses conseils, son aide par la mise à notre disposition de nombreux documents et travaux qui nous ont beaucoup aidés.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements aux personnes qui nous ont aidés à réaliser les préparations physiques nécessaires aux besoins expérimentaux ainsi que la caractérisation physique et chimique des précurseurs. Mr LABADI, ingénieur de laboratoire à l'ENSAA pour le broyage des écorces. Mr KHELIFI Aissa, chef du laboratoire de la chimie des surfaces l'USTHB Alger, pour nous avoir donné l'occasion de réaliser le traitement de carbonisation. Mr DJAGHLAL, enseignant à l'ENP et à l'ENITA, pour la caractérisation physique par BET, Mr TEZKRATT, enseignant à l'UMMTO, ainsi que Mr AMIROUCHE ingénieur de laboratoire, pour la caractérisation physique par MEB. M^{elle} KHELOUF Amina, pour la caractérisation chimique par IRTF au niveau de l'ENITA et enfin, nous remercions tous ceux qui ont participé discrètement à l'accomplissement de ce modeste travail.

Résumé

ملخص

إن الهدف من هذه الدراسة هو استخدام قشور البرتقال المتواجدة بوفرة لمعالجة المياه الملوثة بأزرق الميثيلين. تضمنت الدراسة جزءا نظريا تم فيه التطرق إلى مصادر، أقسام، أخطار وكذا طرق معالجة الأصباغ من جهة، ومن جهة أخرى إلى ذكر مختلف المواد الحيوية مع تسليط الضوء على تقنية الادمصاص. في حين تعرضنا في الجزء العملي إلى جملة من الخصائص الفيزيائية والكيميائية لقشور البرتقال بغرض تبرير النتائج المحصلة عليها إثر دراسة تأثير بعض العوامل التجريبية ككتلة القشور المستعملة، تركيز محلول أزرق الميثيلين وكذا مدة تلامسهما على عملية الادمصاص. وفي الأخير تم تفسير النتائج اعتمادا على نموذج فراندليتس اذ كان الأنسب.

الكلمات المفتاحية :

قشور البرتقال، أزرق الميثيلين، الأصباغ، المواد الحيوية، تقنية الادمصاص.

Résumé

L'objectif de notre travail est de valoriser l'écorce d'orange, par son utilisation dans l'élimination du colorant Bleu de Méthylène (BM). Une partie théorique concernera d'une part l'origine, la classification, la toxicité et les techniques de traitement des colorants, et d'autre part les biomatériaux avec plus de détails sur le procédé d'adsorption. Dans la partie expérimentale, une caractérisation de l'écorce d'orange sera réalisée par BET, MEB et IRTF, touchant essentiellement aux paramètres de texture. Puis des essais d'adsorption du colorant seront effectués en faisant varier les paramètres tels que la masse, le temps de contact et la concentration initiale afin d'optimiser le procédé. En fin une modélisation de l'adsorption sera réalisée pour illustrer les résultats obtenus.

Mots clés :

L'écorce d'orange, Bleu de Méthylène, colorants, biomatériaux, procédé d'adsorption.

Abstract

The aim of our work is to value the orange peel, for use in the removal of Methylene Blue dye (MB). A theory section will concern firstly the origin, classification, toxicity and dyes processing techniques, and secondly biomaterials with details on the adsorption process. In the experimental section, a characterization of the orange peel will be performed by BET, SEM and FTIR, affecting mainly the texture parameters. Then dye adsorption tests will be carried out by varying parameters such as the mass, the contact time and the initial concentration in order to optimize the process. In the end modeling of adsorption will be performed to illustrate the results.

Keywords:

The orange peel, Methylene Blue, dye, processing techniques, biomaterials.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1	Sources de pollution en milieu industriel	03
Tableau I.2	Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	06
Tableau I.3	Classification chimique des colorants	07
Tableau I.4	Classification tinctoriale des colorants	08
Tableau II.1	Types de biomasse utilisés pour la préparation biosorbants	15
Tableau II.2	Principales différences entre la physisorption et la chimisorption	19
Tableau III.1	Principales caractéristique physico - chimique du BM	37
Tableau IV.1	Fonctions de surfaces des EOB et EOC	45
Tableau IV.2	Rendement d'adsorption du BM sur les EOC	49
Tableau IV.3	Rendement d'adsorption du BM sur les EOB	49

Liste des figures

Liste des figures

Figure II.1	Phénomène d'adsorption	18
Figure II.2	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	20
Figure II.3	Classification des isothermes d'adsorption selon Brunauer	22
Figure II.4	Les principaux constituants de l'orange	25
Figure III.1	Les épluchures d'orange à l'état brut	30
Figure III.2	lavage des écorces d'orange à l'eau distillée	31
Figure III.3	Broyeur GONDARD S.A	31
Figure III.4	Écorces d'orange après broyage	31
Figure III.5	Tamisaie des écorces d'orange	32
Figure III.6	Montage utilisé pour la carbonisation	32
Figure III.7	Représentation schématique du montage utilisé pour la carbonisation.	33
Figure III.8	L'appareil micromeritics ASAP 2010	33
Figure III.9	MEB de type philips XL30	34
Figure III.10	Spectromètre d'absorption FTIR "SHIMADZU type 8400S"	36
Figure III.11	Colorimètre photoélectrique utilisé pour l'analyse	37
Figure III.12	Atténuation d'un faisceau à travers un matériau absorbant	38
Figure IV.1	Clichés du MEB des EBO	40
Figure IV.1	Clichés du MEB des EBC	41
Figure IV.2	Clichés du MEB des EBO (a) et des EOC (b)	41
Figure IV.4	Spectre IRTF des EOB	42
Figure IV.5	Spectre IRTF des EOC	43
Figure VI.6	Spectre IRTF des EOB et EOC	43
Figure IV.7	Courbe d'étalonnage relative au BM	45
Figure IV.8	Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM sur EOB et EOC	46
Figure IV.9	Variation du rendement d'adsorption en fonction du rapport solide liquide sur EOC	47
Figure IV.10	Capacité d'adsorption de BM sur EOC	48
Figure IV.11	Capacité d'adsorption de BM sur EOB	49

Liste des symboles et abréviation

Liste des abréviations

C_0	: Concentration initiale de la solution de BM (ppm)
C_e	: Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (ppm)
m	: Masse de l'adsorbant (mg).
q_e	: La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
q_m	: Quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).
q_t	: La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).
r	: Rapports solide/liquide (g/L)
R	: Le rendement de l'adsorption
x	: Quantité d'adsorbat à la surface de l'adsorbant (mg).

Liste des symboles

AOX	: Adsorbable Organic Halogen ; en français, halogène organique adsorbable
BET	: Brunauer, Hemmet et Teller
BM	: Bleu de méthylène
DCO	: Demande chimique en oxygène
EO	: Ecorces d'orange
EOB	: Ecorces d'orange à l'état brut
EOC	: Ecorces d'orange à l'état carbonisé
HPA	: Hydrocarbures poly-aromatiques
IRTF	: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	: Microscope électronique à balayage

Sommaire

Sommaire

Sommaire

Dédicace	I
Remerciements	III
Résumé	IV
Liste des tableaux	V
Liste des figures	VI
Liste des symboles et abréviation	VII
Introduction générale	01
Chapitre I : La pollution due aux colorants textiles	
I.1. Généralités sur la pollution	02
I.1.1. Définition de la pollution	02
I.1.2. Les sources de pollution	02
I.1.2.1. La pollution ponctuelle	02
I.1.2.2. La pollution diffuse	02
I.1.3. La pollution industrielle	03
I.1.3.1. Description succincte de l'industrie textile	03
I.1.3.2. Utilisation de l'eau dans l'industrie textile	04
I.1.3.3. Caractéristiques des effluents industriels textiles	04
I.2. Généralités sur les colorants	05
I.2.1. Définition	05
I.2.2. Classification	06
I.2.3. Application des colorants	09
I.3. Méthodes de traitement des effluents textile	09
I.3.1. Méthodes physiques de traitement	09
I.3.1.1. Filtration sur membrane	09
I.3.1.2. Adsorption sur charbon actif (ou sur un autre adsorbant)	10
I.3.2. Méthodes physico- chimiques de traitement des textiles : Coagulation – floculation	10
I.3.3. Méthodes chimiques de traitement des textiles (oxydation)	11
I.3.4. Méthodes biologiques de traitement	11
Références	13
Chapitre II : La biosorption	
II.1. Biosorption	15
II.1.1. Biosorption et biosorbants	15
II.1.1.1. Travaux relatifs aux déchets agricoles	16
II.1.1.2. Travaux relatifs aux déchets industriels	16
II.1.1.3. Travaux relatifs aux déchets d'algues et de fruits de mer	17
II.2. L'adsorption	18
II.2.1. Le processus d'adsorption	18
II.2.2. Description du phénomène d'adsorption	19
II.2.3. Capacité d'adsorption	20
II.2.4. Modèles d'adsorption	21
II.2.4.1. Les modèles cinétiques d'adsorption	21
a. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)	21
b. Modèle du pseudo seconde ordre	21
II.2.4.2. Modèles d'isothermes d'adsorption	22
a. Classification des isothermes d'adsorption	22
b. Isothermes de Langmuir	23
c. Isotherme de Freundlich	24
II.3. Le support organique : Ecorces d'orange	24

Sommaire

II.3.1. Origine des écorces d'orange	24
II.3.2. Structure morphologique de l'orange	25
II.3.3. Composition chimique des écorces d'orange	25
II.3.4. Utilisation des écorces d'orange à l'état naturel	25
II.3.5. Traitement des écorces d'orange	26
II.3.5.1. La carbonisation	26
II.3.5.2. L'activation	26
Références	27
Chapitre III : Matériels et méthodes	
III.1. Introduction	30
III.2. Préparation de matériaux	30
III.2.1. Lavage à l'eau de robinet	30
III.2.2. Séchage à l'air libre	30
III.2.3. Lavage à l'eau distillée	31
III.2.4. Séchage à l'étuve	31
III.2.5. Broyage	31
III.2.6. Tamisage	32
III.2.7. Calcination des écorces d'orange brut	32
III.3. la caractérisation des écorces d'orange	33
III.3.1. Caractérisation physique	33
III.3.1.1. Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse (BET)	33
III.3.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	34
III.3.2. Caractérisation chimique	35
III.3.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	35
III.4. Application à l'adsorption en milieux aqueux	36
III.4.1 choix de la molécule étudiée	36
III.4.2. La technique d'analyse	37
III.4.3. Adsorption du colorant BM sur l'écorce d'orange	38
Références	39
Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV.1. Caractérisation des matériaux utilisés	40
IV.1.1. Caractérisation physique	40
IV.1.1.1. Détermination de la surface spécifique par la méthode BET	40
IV.1.1.2. Etude de la texture poreuse par microscopie électronique à balayage	40
IV.1.2. Caractérisation chimique	42
IV.1.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge	42
IV.1.2.2. Titration acido-basique : Dosage de Boehm	44
IV.2. Résultats de l'adsorption en milieux aqueux	45
IV.2.1. Dosage de l'adsorbat en solution	45
IV.2.2. Etude des paramètres physico-chimique	46
IV.2.2.1. Effet du temps de contact	46
IV.2.2.2. Effet de la masse	47
IV.2.2.3. Effet de la concentration initiale	48
IV.2.3. Modélisation d'adsorption	50
IV.2.3.1. cinétique d'adsorption	50
IV.2.3.2. isotherme d'adsorption	52
Références	55
Conclusion générale	56

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé.

Les colorants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car ils ne sont pas biodégradables. De plus leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est visible et indésirable.

La réduction voire l'élimination de ces colorants est donc nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Des méthodes de traitements opérationnels à l'échelle de laboratoire et industriels existent déjà, elles incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, filtration membranaire, méthodes de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation), des procédés chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone,...) et des procédés biologiques (traitement aérobie et anaérobie).

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour l'élimination de polluants, du fait de sa grande capacité d'épuration. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite de plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles tels que les algues, les déchets industriels, les sous-produits agricoles, les déchets de fruits de mer etc...

L'objectif de cette étude est la valorisation de l'écorce d'orange qui est un résidu en l'utilisant, à l'état naturel et à l'état modifié, dans l'élimination du bleu de méthylène (BM).

Chapitre I

La pollution due aux colorants

textiles

I.1. Généralités sur la pollution

I.1.1. Définition de la pollution¹

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités régénératrices du milieu ou encore en enlaidissant la nature.

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre.

I.1.2. Les sources de pollution

La pollution peut être considérée comme une dégradation du milieu naturel par divers facteurs. La pollution de l'eau est la dégradation ou l'altération de l'eau qui rend son utilisation dangereuse pour la santé humaine, animale ou végétale. Il existe plusieurs sources de pollution (milieu agricole, forestier, industriel, récréotouristique, résidentiel ou urbain) qui font partie de deux catégories, soit la pollution dite ponctuelle, soit la pollution dite diffuse².

I.1.2.1. La pollution ponctuelle

La pollution ponctuelle (directe) est la pollution qui provient d'un point unique et identifiable, par exemple, l'effluent d'une usine. Ce type de pollution est le plus connu et souvent le plus polluant à court terme. Les émissions de ce type de pollution sont généralement beaucoup plus polluantes que celles produites par la pollution diffuse. Ce type de pollution a été fortement réduit au cours des dernières décennies. Plusieurs programmes gouvernementaux et lois ont été mis en place afin de diminuer les rejets polluants dans l'environnement.

I.1.2.2. La pollution diffuse

La pollution diffuse (indirecte) est la pollution la plus répandue et est de nos jours la plus néfaste. Ce type de pollution contamine l'air, le sol et l'eau sur de longues périodes. Généralement, il s'agit de petites doses répétées régulièrement et sur de grandes surfaces. Ce type de pollution est moins légiféré. La pollution diffuse est plus difficile à contrôler que la

Chapitre 1 : La pollution due aux colorants textiles

pollution ponctuelle parce qu'elle est liée à une multitude de sources réparties sur l'ensemble du territoire.

On observe plusieurs sources de pollution, ponctuelle et diffuse, dont la pollution industrielle est la plus néfaste (tableau I.1).

Tableau I.1 : Sources de pollution en milieu industriel

	Milieu industriel
Pollution ponctuelle	<ul style="list-style-type: none">• Rejet de produits toxiques dans la nature ou dans les cours d'eau• Perte ou fuite d'huile et de gaz• Dépotoir de résidus
Pollution diffuse	<ul style="list-style-type: none">• Rejet des fumées d'usines contenant des gaz acides toxiques qui retombent avec la pluie (ex: SO₂, oxyde de soufre). Ces pluies acides sont néfastes pour la végétation et les êtres vivants.

I.1.3. La pollution industrielle

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et sur le circuit des réactifs et des produits³. Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes.

A ce propos, parmi les grandes industries polluantes, l'industrie textile occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte.

I.1.3.1. Description succincte de l'industrie textile

L'industrie textile rassemble de très nombreux métiers tout au long d'une chaîne de transformation partant de matières fibreuses jusqu'à des produits semi-ouvrés ou entièrement manufacturés⁴. Elle présente l'avantage de représenter une filière complète qui va de la matière brute au produit fini livrable au consommateur.

Chapitre 1 : La pollution due aux colorants textiles

Les fibres textiles sont des substances susceptibles d'être transformées en fil, puis en tissu, bonneterie, dentelle, corde et ficelle. Elles peuvent provenir du règne animal, végétal, minéral ou chimique⁵.

L'industrie textile comprend essentiellement deux types d'activité: activité mécanique et activité d'ennoblissement.

L'activité mécanique regroupe les opérations de filature et de tissage.

La filature représente l'ensemble des opérations industrielles qui transforment la matière textile en fil.

Le tissage consiste à entrecroiser les fibres perpendiculairement les unes aux autres pour en former des tissus⁵.

La finition textile regroupe les opérations de blanchiment, de teinture, d'impression et d'apprêts

Le blanchiment est une opération ou un ensemble d'opérations industrielles qui ont pour but de décolorer les fibres textiles.

La teinture est destinée à donner à une fibre, un fil ou un tissu dans toute sa longueur et dans toute son épaisseur, une teinte uniforme, différente de sa teinte habituelle. Elle s'obtient en fixant un colorant sur la fibre d'une manière durable.

L'impression a pour but d'obtenir des dessins blancs ou colorés à la surface des tissus.

Les apprêts sont les divers traitements mécaniques ou chimiques que l'on fait subir aux fils et aux tissus avant ou après les opérations de blanchiment, teinture et impression⁵.

I.1.3.2. Utilisation de l'eau dans l'industrie textile

Aux divers stades de la fabrication, ces industries demandent de grandes quantités d'eaux qui sont l'objet des traitements suivants:

L'adoucissement ou déminéralisation des eaux destinées à la préparation du fil, spécialement lorsqu'il s'agit de textile artificiel. (Adoucissement, souvent précédé de décarbonatation des eaux destinées au blanchiment et à la teinture des fibres).

Le traitement des eaux d'alimentation des chaudières, dont les volumes d'appoint sont souvent importants.

La déminéralisation des eaux destinées au conditionnement de l'air des salles de filature ou de tissage (osmose inverse, échange d'ions)⁶.

I.1.3.3. Caractéristiques des effluents industriels textiles

La grande diversité des industries textiles par les fibres à traiter (naturelles ou artificielles), les procédés de teinture (en bourre, en fils, en pièces, ...) et les produits utilisés (colorants en particulier) se répercute sur la nature et la masse de pollution rejetée.

Chapitre 1 : La pollution due aux colorants textiles

L'activité mécanique n'engendre qu'une très faible pollution à l'exception de celle provenant des ateliers de peignage et de lavage des laines. Les pesticides sont parfois utilisés pour la préservation des fibres naturelles et ceux-ci sont transférés dans les rejets d'eau durant les opérations de lavage et de récupération⁷.

La finition textile est généralement très polluante et peut se caractériser par les produits suivants⁸:

- **Les AOX** qui sont considérés comme dangereux et proviennent des produits auxiliaires de teinture, de certains colorants et des produits de blanchiment.
- **L'urée** est utilisée pour dissoudre de grandes quantités de colorants. Rejetés dans les cours d'eau, ces produits, favorisent la prolifération des algues. Ces algues consomment énormément d'oxygène qu'elles puisent dans l'eau et ceci au détriment des espèces animales qui sont ainsi asphyxiées.
- **Les électrolytes**, en effet une salinité excessive des eaux peut perturber la vie aquatique.
- **Les colorants**: une forte coloration des eaux participe au phénomène d'eutrophisation.

I.2. Généralités sur les colorants

Les premières substances colorées ont été utilisées par l'homme dans les grottes décorées (Lascaux ou Altamira, vers 12000 av. J-C). Elles étaient constituées de charbon de bois ou d'argiles. Les teintures les plus anciennes ont été utilisées dans les textiles chinois datant de 3000 ans av. J-C. Vers 2000 ans av. J-C, on utilisait la garance ou l'indigo, en Inde, en Palestine et en Egypte. Jusqu'au XIX^{ème} siècle, les colorants utilisés n'étaient qu'une quinzaine et étaient tous extraits de produits naturels, souvent d'origine végétale. Certains colorants sont d'origine animale comme la pourpre extraite d'un mollusque (le murex) ou le carmin obtenu à partir d'un insecte d'Amérique du Sud (la cochenille), d'autres sont d'origine minérale (ocres)⁹.

I.2.1. Définition

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm)¹⁰. En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes

Chapitre 1 : La pollution due aux colorants textiles

chromophores, auxochromes et de structures aromatiques (Tableau I.2)¹⁰. Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, ... etc.

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiques différents, sous 40000 dénominations commerciales. Les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes solides (poudres, granulés) ou liquides (solutions concentrées, dispersions ou pâtes).

Tableau I.2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante¹⁰.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-\text{N}=\text{N}-$)	Amino ($-\text{NH}_2$)
Nitroso ($-\text{NO}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$)	Méthylamino ($-\text{NHCH}_3$)
Carbonyl ($=\text{C}=\text{O}$)	Diméthylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyl ($-\text{C}=\text{C}-$)	Hydroxyl ($-\text{HO}$)
Nitro ($-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$)	Alkoxy ($-\text{OR}$)
Sulfure ($>\text{C}=\text{S}$)	Groupes donneurs d'électrons

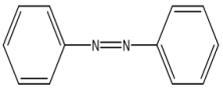
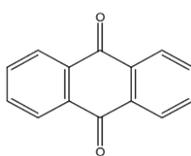
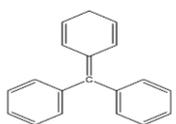
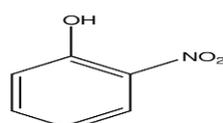
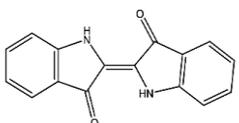
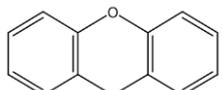
I.2.2. Classification

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale).

Le classement selon la structure chimique (Tableau I.3) s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule¹¹. Cependant, les auxochromes définissent la classe tinctoriale (Tableau I.4)¹⁰. Ces deux modes de classification sont loin d'être identiques; la preuve en est le cas des colorants réactifs, qui se distinguent par la possibilité d'établir une véritable liaison covalente avec le substrat, mais dont le chromophore peut être issu de plusieurs catégories chimiques de colorants, en particulier les familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines.

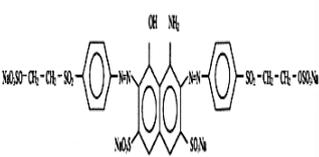
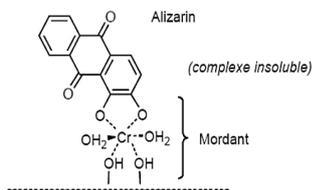
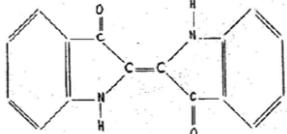
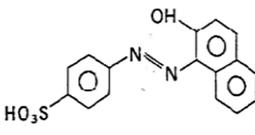
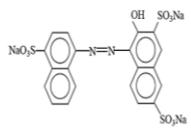
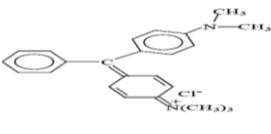
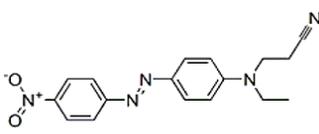
Chapitre 1 : La pollution due aux colorants textiles

Tableau I.3 : Classification chimique des colorants¹¹.

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
<p>Azoïques</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Présence du groupe fonctionnel azoïque ($-N=N-$) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, triazoïques, ...etc.; - Toxiques, cancérogènes et récalcitrants aux traitements biologiques; - Constituent 50 % de la production mondiale des colorants; - Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés, ... etc.
<p>Anthraquinoniques</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Les plus importants après les colorants azoïques; - Forme générale dérivée de l'anthracène; - Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino; - Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge; - Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.
<p>Polyméthiniques (triphénylméthanés)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthiniques; - Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).
<p>Nitrés et nitrosés</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un groupe nitro (NO_2) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyl ou groupes aminés); - Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.
<p>Indigoïdes</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Forme générale dérivée de l'indigo; - Résistance remarquable aux traitements de lavage; - Faible solidité à la lumière.
<p>Phtalocyanines</p>  <p>$C_{32}H_{16}CuN_8$</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre; - Employés dans l'industrie des pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.
<p>Xanthènes</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Intense fluorescence; - Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.

Chapitre 1 : La pollution due aux colorants textiles

Tableau I.4 : Classification tinctoriale des colorants¹⁰.

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
<p>Réactifs</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines; - Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres; - Solubles dans l'eau.
<p>Colorants à mordant</p>  <p>Alizarin (complexe insoluble) Mordant</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'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.
<p>Colorants de cuve</p>  <p>(Indigo)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Insolubles dans l'eau; - Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.
<p>Directs</p>  <p>(Orangé II)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres; - Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton); - Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.
<p>Acides ou anioniques</p>  <p>(Colorant C.I. Acid red 27)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates; - Affinité élevée aux fibres textiles; - Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).
<p>Basiques ou cationiques</p>  <p>(Colorant CI Basic green 4)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques); - Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres; - Faible résistance à la lumière.
<p>Dispersés</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Très peu solubles dans l'eau; - Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.

I.2.3. Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, telles que¹²:

- 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 précolorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I.3. Méthodes de traitement des effluents textile

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque de fixation sur les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types¹³:

I.3.1. Méthodes physiques de traitement

I.3.1.1. Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se subdivise en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une

Chapitre 1 : La pollution due aux colorants textiles

membrane semiperméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentrât qui reçoit les impuretés minérales ou organiques. D'après **Calabro 1990**¹⁴, l'osmose inverse reste la plus répandue. Selon **Taylor et Jacobs, 1996**¹⁵, parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation¹⁶. Actuellement, des recherches sont menées dans le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés.

I.3.1.2. Adsorption sur charbon actif (ou sur un autre adsorbant)

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Le charbon actif, est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), il est capable d'adsorber la plupart des colorants¹⁷. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides.

I.3.2. Méthodes physico- chimiques de traitement des textiles

Coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires¹⁸.

Chapitre 1 : La pollution due aux colorants textiles

I.3.3. Méthodes chimiques de traitement des textiles (oxydation)

Les procédés d'oxydation sont très souvent utilisés pour la décoloration des effluents, mais ils sont généralement utilisés en combinaison avec d'autres procédés. Les méthodes les plus connues sont la chloration et l'ozonation¹⁹.

La chloration est utilisée directement soit avec du chlore liquide, soit des solutions de dioxyde de chlore. Elle présente un succès certain pour la biodégradation des colorants, mais elle est toutefois inefficace contre les colorants dispersés.

L'ozonation : La couleur de l'eau est causée par des molécules organiques à longues chaînes carboniques, avec des doubles liaisons conjuguées. Les molécules de ce type adsorbent certaines radiations de la lumière dans le visible et l'ultraviolet et en émettent d'autres, en particulier dans le visible.

L'ozone a une action oxydante et attaque préférentiellement les molécules colorantes au niveau de leur double liaison. La décoloration des colorants acides, métallifères, cationiques, directs, réactifs est le plus souvent très efficace avec des doses en ozone raisonnable (50 à 100 mg/l). Les colorants dispersés et de cuve sont difficilement décolorés par l'ozone même avec des doses importantes²⁰.

I.3.4. Méthodes biologiques de traitement

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se divisent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène²¹.

Le traitement aérobie : des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles²². Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement²³. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

Le traitement anaérobie : à l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène. La digestion anaérobie

Chapitre 1 : La pollution due aux colorants textiles

des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés, caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature²⁴. **Xu et al, 2000**²⁵ ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de réfractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

Chapitre 1 : La pollution due aux colorants textiles

Références

- ¹ Comité scientifique officiel de la Maison Blanche pour la protection de l'environnement en 1965
- ² Aloir, A.-N., Gravel, B. et Thibault, J.-C. (2002) Lutte à l'érosion sur les sites de construction ou de sol mis à nu : guide des bonnes pratiques environnementales. RAPPEL, Sherbrooke, 29p.
- ³ Dégremont. Memento . Technique de l'eau. 7^{ème} Edition Dunod, Paris (France). (1984).
- ⁴ WIKIPEDIA 2011, Industrie textile, valable sur le site Internet : <http://fr.wikipedia.org>
- ⁵ I Brossard, Technologie des Textiles. Edition Dunod, Paris. (1997)
- ⁶ Degrémont. Memento, Technique de l'eau. Huitième Edition, Degrémont, France (1978).
- ⁷ (M.I.G.A., 1996)
- ⁸ G. Dupont. La Teinture. Editions de l'industrie textile, Paris. (2002).
- ⁹ Perrin R., Scharff J.P. Chimie Industrielle. Tome 2. Edition Masson, Paris, 1995
- ¹⁰ Brevet APG-RCC : PCT / FR 99 / 00748 du 31 mars 1999.
- ¹¹ Crepy M.N. Dermatoses professionnelles aux colorants. DMT, fiche d'allergologie dermatologie professionnelle, INRS, 4^e trimestre, 2004.
- ¹² K. Winnacker, L. Küchler, «Traité de Chimie appliquée», Tome 7 : Chimie organique, 3^{ème} partie, Editions Eyrolles, Paris 5^e, 1968, 165-166.
- ¹³ E. Zawlotski Guivarch, «Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques». Thèse de Doctorat, Université de Marne-La- Vallée, 2004.
- ¹⁴ CALABRO V., PANTANO G., KANG R., MOLINARI R., DRIOLI E., (1990). Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, Desalination, V 78, n° 2, p257-277.
- ¹⁵ TAYLOR J S., JACOBS E P., (1996). Water treatment membrane processes, New York, McGraw-Hill, Vol 9, p01-09.
- ¹⁶ BOUAFIA S., (2010). Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels, Thèse Université PARIS-EST, p75-101.
- ¹⁷ LAMBERT S D., GRAHAM N J D., SOLLARS C J., FOWLER G D., (1997). Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, Water Sci. Technol, Vol 36, p173-180.
- ¹⁸ ERRAIS E., (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86.
- ¹⁹ A. UYGUR, An overview of oxidative and photo-oxidative decolourisation treatments of textile waster, Journal society, dyers discoloration, vol. 113, issues 7 et 8, 1997, p: 211-217.
- ²⁰ O. MARMAGANE, C. COSTE, J.C. JACQUART, A. BAILLI, E. THIEBLIN, La décoloration des effluents, Revue industrie textile, 7/8, N° 1278, 1996.

Chapitre 1 : La pollution due aux colorants textiles

- ²¹ ZHENHU H., HUI C., FENG J., SHOUJUN Y., (2010). Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 173, p292–297.
- ²² CUNNINGHAM J., AL-SAYYED G., SRIJARANAI S., (1994). Adsorption of model pollutants onto TiO₂ particles in relation to photoremediation of contaminated water, *Aquatic and surface photochemistry*, CRC Press, Vol 2, p17-18.
- ²³ LIN H F., RAVIKRISHNA R., VALSARAJ K T., (2002). *Sep. Purif. Technol*, Vol 28, p87-102.
- ²⁴ MENG Y., HUANG X., WANG X., QIAN Y., (2002). *Environ Pollution*, Vol 117, p307-313.
- ²⁵ XU Y., LANGFORD C H., (2000). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 133, p67-71.

Chapitre II

La biosorption

Chapitre II : La biosorption

II.1. Biosorption

Depuis bien longtemps, le charbon actif est l'adsorbant privilégié pour le traitement des eaux et bien d'autres applications. Son efficacité dans l'élimination de gaz polluants, de composés organiques et inorganiques toxiques, justifie sa pérennité et sa dominance jusqu'à nos jours. Cependant ce matériau fabriqué à l'échelle industriel possède des inconvénients liés à sa saturation en polluants et à sa régénération qui est coûteuse. Actuellement beaucoup de travaux scientifiques et de praticiens industriels s'orientent vers la voie du développement durable en utilisant des matériaux nouveaux moins coûteux, issus pour la majorité d'entre eux de la nature et qu'on nomme « biosorbants ».

II.1.1. Biosorption et biosorbants

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques « biosorbant » ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses.

Etant donné que tous les matériaux biologiques ont une affinité pour les colorants et bien d'autres polluants comme les métaux lourds par exemple, les types de biomasse potentiellement disponible pour la biosorption sont énormes, le tableau I.1 donne les types de biomasse utilisés pour la préparation biosorbants.

Tableau II.1: Types de biomasse utilisés pour la préparation biosorbants ¹

Catégorie	Exemples
Bactéries	Les bactéries Gram positif (<i>Bacillus</i> sp, <i>Corynebacterium</i> sp.. etc), Gram négatif (<i>Escherichia</i> sp., <i>Pseudomonas</i> sp., etc.) et les cyanobactéries (<i>Anabaena</i> sp., <i>Synechocystis</i> sp., etc.)
Fanges	Moules (<i>Aspergillus</i> sp, <i>Rhizopus</i> sp, etc..) champignons (<i>Agaricus</i> sp., <i>Trichaptum</i> sp., etc.) et levure (<i>Saccharomyces</i> sp., <i>Candida</i> sp ., etc.)
Algues	Micro-algues (<i>Clorella</i> sp., <i>Chlamydomonas</i> sp., etc.), macro-algues (algues vertes (<i>Enteromorpha</i> sp., <i>Codium</i> sp., etc.), algues brunes (<i>Sargassum</i> sp, <i>Ecklonia</i> sp., etc.) et algues rouges (<i>Geildium</i> sp., <i>Porphyra</i> sp., etc.))
Les déchets industriels	Les déchets de fermentation, les déchets alimentaires / boissons, boues activées, boues anaérobies, etc....
Les déchets agricoles	Fruits / déchets végétaux, les pailles de riz, le son de blé, les coques de soja, etc.
Résidus naturels	Les résidus de plantes, les sciures, les écorces, les mauvaises herbes, etc.

Chapitre II : La biosorption

Dans ce qui suit nous allons citer quelques travaux ayant utilisé la biomasse comme adsorbant pour le traitement des eaux résiduaires et en particulier les eaux colorées.

II.1.1.1. Travaux relatifs aux déchets agricoles

Pour l'élimination dans l'eau de colorants et bien d'autres composés organiques et inorganiques toxiques, de nombreux travaux ont été réalisés en utilisant comme adsorbants des noyaux d'olives, des coquilles d'amande, d'abricot, de pêche etc. Nasser et al², ont étudié les fruits de palme pour l'élimination d'un colorant basique (BR18). La coquille de noix de coco a été employée aussi avec succès pour l'élimination de colorants textiles à savoir: le Remazol bleu R160 (BR 160), le Ruby S2G (R S2G) et le Remazol rouge 5R (RR5)³. Récemment, Cardoso et al⁴, ont étudié l'élimination d'un colorant textile (remazol noir B) de l'eau par une coquille de fruit de pin (*Araucaria angustifolia*) d'origine brésilienne. Quant à Benaissa⁵, il a travaillé sur l'adsorption de colorants sur la peau de grenade et d'orange. Les cosses ou les coques de riz sont des déchets agricoles très abondants, utilisés pour la production d'adsorbants économique. Nawar et Doma⁶, ont travaillé sur les capacités d'adsorption de quelques colorants textiles sur des coques de riz. La feuille de lotus a été utilisée pour l'élimination du bleu de méthylène⁷. Sun et Xu⁸, ont examiné l'efficacité de la fleur tournesol et de ses tiges comme adsorbants pour deux colorants basiques (Bleu de méthylène et rouge direct) et deux colorants directs (Rouge Congo et bleu direct 71). Orhan et Buyukgungor⁹, ont étudié les capacités d'adsorption de coquille d'écrou et de noix, de déchets de thé et de café et ont effectué une comparaison avec le charbon actif ; ils ont montré que les capacités d'adsorption des produits contenant du tannin étaient légèrement inférieures à celles du charbon actif. McKay et al¹⁰, ont étudié l'adsorption de colorants cationiques (bleu de safranine et bleu de méthylène) avec du coton, cheveux et charbon de riz. Enfin, Zhou et al¹¹, ont étudié l'élimination de colorant (rouge neutre) de l'eau en utilisant la coque de graine de coton qui est un déchet agricole très répandu en chine. Quelques autres sous-produits agricoles riches en tannin ont été examinés comme adsorbants à faible coût¹².

II.1.1.2. Travaux relatifs aux déchets industriels

Il existe une multitude d'utilisation des déchets industriels et à chaque type d'industrie et de production, on retrouve une infinité d'applications possibles. Par exemple, les pneus représentent un grand intérêt vu le risque élevé d'incendies et leurs combustions incontrôlées qui peuvent mener à un très grand volume d'huiles, d'hydrocarbures poly-aromatiques (HPA) et phénol dans l'atmosphère¹³. Lucchesi et Maschio¹⁴, ont utilisé le caoutchouc dépouillé de pneus pour la fabrication de charbon. Récemment plusieurs

Chapitre II : La biosorption

travaux¹⁵ ont été menés sur l'adsorption de divers colorants et phénols sur du charbon dérivé des caoutchoucs de pneus.

Dans l'industrie avicole, Banat et Al-Asheh¹⁶ ont exploré l'utilisation de plumes de poulet en tant que biosorbant pour l'élimination du phénol de l'eau. Les boues de traitement peuvent être réutilisées à des fins de nouveaux traitements ; par exemple la boue produite lors de la combustion de carburant liquide dans les usines d'engrais a été convertie en charbon peu coûteux par Srivastava et al¹⁷. De même que la boue rouge qui est un déchet formé pendant la production d'alumine, peut avoir sa propre utilité malgré sa toxicité spécifique. Une usine de fabrication rejette de grandes quantités de boue rouge, soit environ une à deux tonnes par tonne d'alumine¹⁸. Lopez et al¹⁹, ont évalué la faisabilité de l'utilisation de la boue rouge pour le traitement des eaux résiduaires. Récemment Bhatnagar et al²⁰ ont étudié l'efficacité de l'élimination de polluants sur la boue rouge et ils concluent que c'est un bon adsorbant pour différents types de colorants. Quant aux industries du sucre, elles produisent une grande charge de polluants en termes de matières en suspension, matière organique, boue et cendre volante de résidu de canne à sucre. Ces cendres volantes de bagasse ont été employées comme adsorbant pour l'élimination de divers polluants de l'eau. Les cendres volantes sont un résidu inorganique de composition chimique suivante: 40-50% de silice (SiO_2), 20-35 % d'alumine (Al_2O_3), 5-12 % oxyde de fer (FeO_3) et contiennent également 12-30% de carbone et du résidu non brûlé²¹. McKay et al²², ont étudié l'adsorption de deux colorants acides (Rouge acide 114 et bleu acide 25) sur la moelle de bagasse, qui est un déchet significatif de l'industrie de sucre de canne. Srivastava et al²³ ont travaillé sur l'adsorption de phénols. Gupta et al²⁴ ont réussi à éliminer avec succès sur ces cendres volantes de bagasse, des colorants basiques Rhodamine B et Bleu de méthylène des eaux usées.

II.1.1.3. Travaux relatifs aux déchets d'algues et de fruits de mer

Certaines algues comme les algues brunes présentent des propriétés d'échange ionique significatif et cela est lié à leur contenu en polysaccharide. Gupta et al²⁵ ont employé des bactéries *Aeromonas formicans* pour l'élimination de la DCO des eaux usées de l'usine de fabrication de pâte à papier. Rathinam et al²⁶ ont étudié la biomasse d'algue comme précurseur d'activation du charbon. Des algues vertes ont été aussi employées dans l'élimination de Bleu de méthylène²⁷. Un autre matériau (déchet) examiné pour sa nature adsorbante est la chitine, qui semble être plus économique en tant qu'adsorbant à cause de son abondance dans la nature. La chitine est retrouvée dans les exosquelettes des crabes et d'autres arthropodes et aussi dans la paroi cellulaire de quelques champignons^{28 29}. Liu et al³⁰ ont utilisé ce déchet comme adsorbant pour l'élimination du Bleu de Méthylène.

II.2. L'adsorption

Une des techniques très fréquemment adoptée pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la possibilité qu'ont certains solides à fixer, sur leurs surfaces, des polluants.

On appellera « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

II.2.1. Le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption est utilisé depuis 1950, il désigne un phénomène physicochimique interfacial et réversible très utilisé dans les applications industrielles.

L'adsorption est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches (Figure II.1) formant une véritable phase liquide.

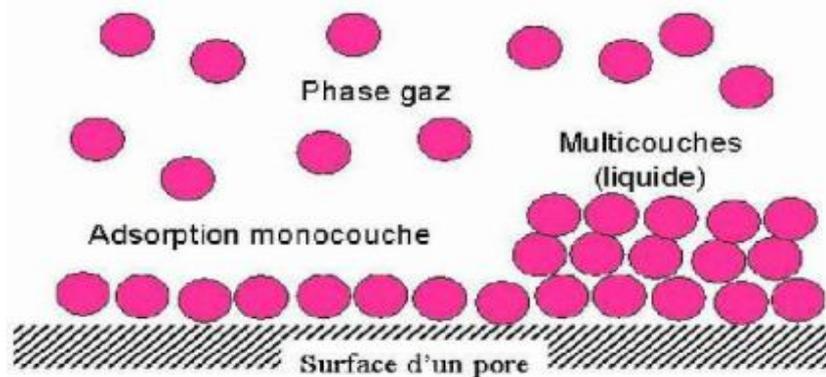


Figure II.1: Phénomène d'adsorption³¹.

Selon les forces d'interaction intervenant entre les molécules de l'adsorbat et de l'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption:

- **Adsorption physique (physisorption)**

Dans ce cas, les interactions entre les molécules de l'adsorbat et de l'adsorbant sont essentiellement de type de Van Der Waals. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) sans modification de la structure moléculaire avec des chaleurs d'adsorption souvent faibles.

Ce type d'adsorption se caractérise par:

- ✓ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- ✓ La diminution de la capacité de l'adsorption avec l'élévation de la température.

Chapitre II : La biosorption

- ✓ Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.
- ✓ Une énergie d'interaction est faible, il n'y a pas de formation de liaison chimique.

- **Adsorption chimique (chimisorption)**

Dans ce cas, le processus met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. La chaleur d'adsorption mise en jeu est en général plus élevée que celle de l'adsorption physique. Le processus s'arrête quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat pour former une monocouche.

La chimisorption se caractérise par:

- ✓ Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- ✓ L'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température.
- ✓ Le non réversibilité.
- ✓ L'énergie d'interaction est forte, environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.

Le tableau II.2 ci-dessous représente les principales différences entre la physisorption et la chimisorption.

Tableau II.2: Principales différences entre la physisorption et la chimisorption³².

Propriétés	physisorption	Chimisorption
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Quantité adsorbé	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'adsorption	Déterminée par le nombre des sites de la surface, une monocouche au maximum
Liaison entre liquide et solide	Physique, De type Van Der Waals	Chimique, type covalent plus caractère ionique
Cinétique	Très rapide	Très lente
Energie	faible	Plus élevé
Désorption	facile	Difficile

II.2.2. Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

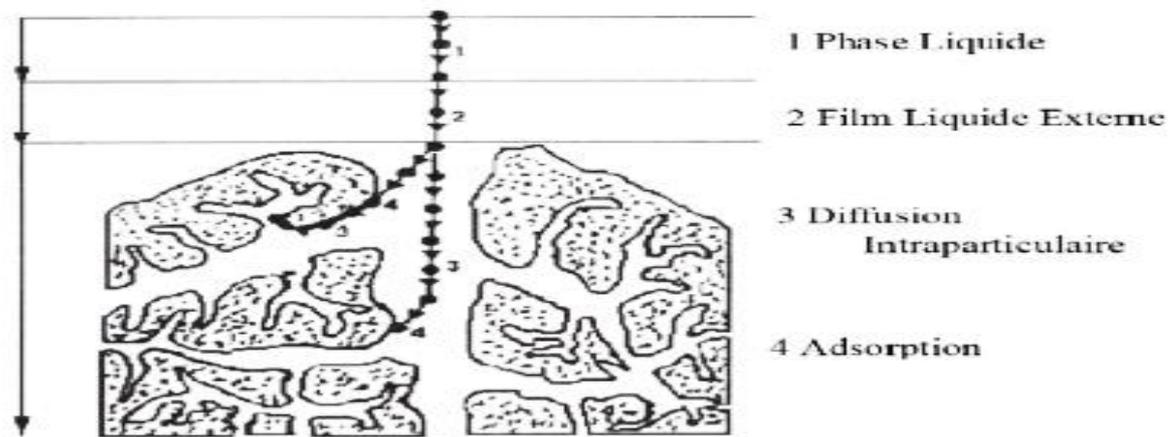


Figure II.2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes:

- 1) Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface externe des graines vers les sites actifs).
- 4) Adsorption sur les sites actifs.

II.2.3. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité maximale d'adsorbat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée.

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$Q = \frac{x}{m}$$

x : quantité d'adsorbat à la surface de l'adsorbant.

m : masse de l'adsorbant.

Cette capacité est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...)³³.

II.2.4. Modèles d'adsorption

II.2.4.1. Les modèles cinétiques d'adsorption

Il existe plusieurs modèles de cinétique d'adsorption. Les plus utilisés sont le modèle du pseudo premier ordre (modèle Lagergren) et celui du pseudo seconde ordre.

a. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{q_e - q_t} = k_1 dt$$

Où :

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre.

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t .

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation précédente donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$$

La constante de vitesse est déterminé par le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t .

b. Modèle du pseudo seconde ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimi-sorption. Il est représenté par la formule suivante:

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

Où

k_2 est la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo seconde ordre.

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t .

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation donne:

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

La constante de vitesse est déterminé par le tracé de $\frac{1}{q_t}$ en fonction de $\frac{1}{t}$.

II.2.4.2. Modèles d'isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbé ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné.

a. Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption d'un composé peuvent présenter plusieurs formes ; elles sont divisées en cinq groupes (Figure II.3) suivant la classification proposée par Brunauer³⁴.

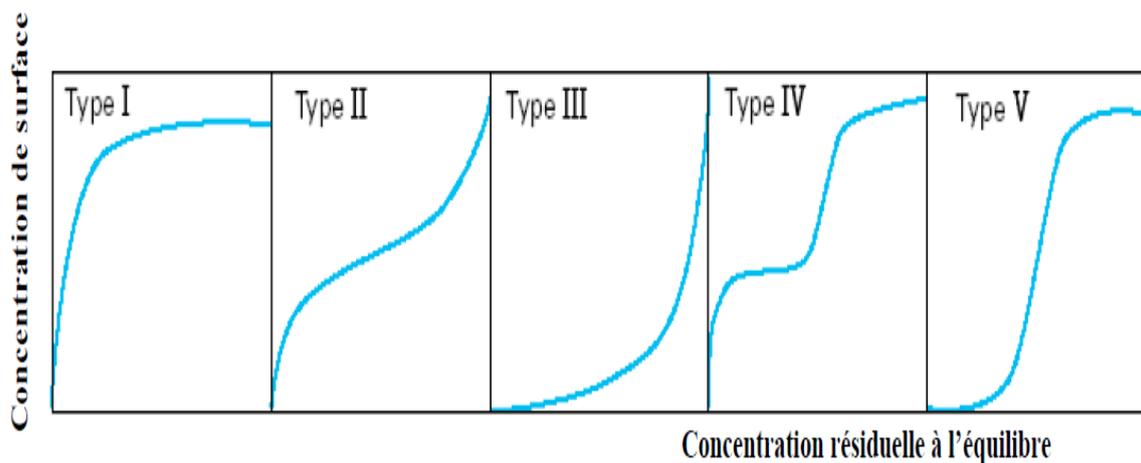


Figure II.3: Classification des isothermes d'adsorption selon Brunauer

- Isotherme de type I : adsorption favorable sur des solides microporeux. La quantité adsorbée est importante même pour de faibles concentrations de polluant.
- Isothermes de type II et III : elles sont généralement observées pour des adsorbants ayant une large gamme de tailles de pores. Pour chaque système, il y a une progression continue avec la création de multicouches d'adsorption. Elle est due à une condensation capillaire dans les mésopores.
- Isothermes de type IV et V : dans ces cas, l'adsorption est dite défavorable puisqu'il faut une forte concentration de composé en phase liquide pour avoir des quantités adsorbées importantes.

Chapitre II : La biosorption

b. Isothermes de Langmuir

Le modèle de Langmuir est l'un des modèles les plus utilisés dans la littérature pour les phénomènes d'adsorption en phase liquide. Ce modèle repose sur des interactions chimiques entre les molécules de solutés et l'adsorbant. D'après les hypothèses de ce modèle, l'adsorption des molécules se produit en une seule couche (formation d'une monocouche moléculaire). Il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites spécifiques, ne pouvant contenir qu'une seule molécule par site. Le modèle de Langmuir est basé sur d'autres hypothèses :

- Tous les sites sont d'énergie équivalente et la surface est supposée uniforme, la réaction est instantanée et réversible;
- Il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées;
- La chaleur d'adsorption est indépendante de la surface et donc indépendante du nombre de molécules déjà adsorbées.

Le modèle de Langmuir est défini par l'équation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Où

q_e : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'adsorption),

q_m : quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant et qui correspond à la formation d'une monocouche,

C_e : concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre,

K_L : constante d'équilibre de Langmuir dépendant de la température et du couple adsorbant-adsorbat.

Par le passage de l'équation précédente à la forme linéaire de l'isotherme de Langmuir. On obtient l'équation suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + C_e \frac{1}{q_m}$$

On traçant $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre d'adsorption C_e , et si le système obéit au modèle de Langmuir, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent d'accéder aux paramètres

c. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est basé sur la distribution des polluants entre la surface de l'adsorbant et la phase liquide à l'équilibre. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Existence de multicouches adsorbées
- Pas de phénomène de saturation
- Possibilité d'interactions entre les espèces adsorbées
- Distribution hétérogène des énergies d'adsorption.

L'équation de Freundlich est la suivante :

$$q_e = K_F C_e^n$$

Où

q_e et C_e étant la capacité d'adsorption et la concentration du substrat en phase liquide à l'équilibre respectivement.

K_F : une constante relative à la capacité d'adsorption (constantes de Freundlich).

n : constante qui donne une indication sur l'intensité de l'adsorption

Les constantes de Freundlich (K_F et n) dépendent du couple soluté-adsorbant. Quand la valeur de n inférieure à 1, l'adsorption est favorable ; au contraire quand la valeur n est supérieure à 1, cela indique une adsorption défavorable³⁵.

Ces deux constantes peuvent être déterminées expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression précédente pour donner l'équation suivante:

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e$$

II.3. Le support organique : Ecorces d'orange

II.3.1. Origine des écorces d'orange

L'orange est le quatrième fruit le plus cultivé au monde, sa culture est concentrée principalement dans les pays du pourtour méditerranéen. En Algérie, les citrus couvrent environ 65 000 hectares dont 70% sont constituées par 20 variétés d'orange³⁶.

La popularité de son jus, due à son goût agréable et rafraîchissant et à ses bénéfices nutritionnels en vitamine C, permet à son industrie d'être une activité très importante et la production de celui-ci engendre de grandes quantités d'écorces. La valorisation de ces dernières s'avère nécessaire pour contribuer à la rentabilité de ce secteur et pour réduire leurs effets néfastes sur l'environnement.

Chapitre II : La biosorption

II.3.2. Structure morphologique de l'orange

La structure morphologique de l'orange est constituée de l'extérieur vers l'intérieur de³⁷ (figure II.4) :

a) L'écorce qui est constituée de deux parties :

-l'épicarpe ou *flavedo* qui est la partie colorée et qui contient des glandes à huiles essentielles, des pigments caroténoïdes, des vitamines etc.

-le mésocarpe ou *albédo* qui est la partie interne, de couleur blanchâtre et qui contient de la cellulose, des sucres solubles, des acides aminés, des vitamines et de la pectine.

b) La pulpe qui est la partie comestible.

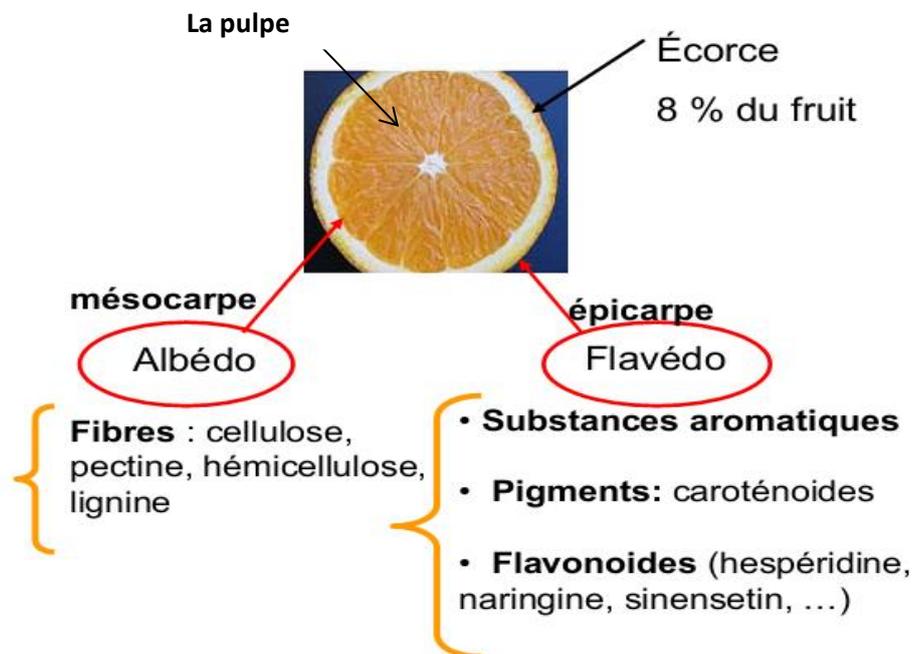


Figure II.4: Les principaux constituants de l'orange

II.3.3. Composition chimique des écorces d'orange

L'écorce d'orange est composée majoritairement de polysaccharides tels que la cellulose, les hémicelluloses et les pectines, de substances phénoliques telles que les tannins et les lignines et dans de plus faibles proportions de composés minéraux, de cires et de terpènes.

II.3.4. Utilisation des écorces d'orange à l'état naturel

Bien qu'il ait démontré que les biosorbants ont une bonne capacité d'adsorption, leur utilisation dans des applications industrielles est limitée par des problèmes liés à la nature physique³⁸. Ces petites particules sont particulièrement problématiques car elles ont une faible

Chapitre II : La biosorption

résistance mécanique et posent des problèmes de gonflement, de séparation, de colmatage et de régénération lorsqu'elles sont utilisées comme adsorbants.

II.3.5. Traitement des écorces d'orange

Afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes, les écorces d'orange doivent subir des traitements thermiques, physiques et/ou chimiques.

II.3.5.1. La carbonisation

Ce procédé consiste à enrichir le précurseur en carbone au cours du chauffage thermique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 800°C, on se débarrasse ainsi de tous les produits volatils. A la fin de la carbonisation, on obtient un matériau solide dont les atomes restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets sont arrangés d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux, ce qui donne naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Le carbonisât obtenu après la pyrolyse possède une faible porosité que l'on peut éventuellement améliorer en lui faisant subir une activation supplémentaire³⁹

II.3.5.2. L'activation

Le procédé d'activation consiste principalement à traiter le précurseur carbonisé afin d'accroître le volume des pores créés lors de la pyrolyse et d'élargir leur diamètre, en d'autres termes augmenter son pouvoir adsorbant.

- **Activation physique**

Cette méthode consiste à gazéifier partiellement le précurseur par une atmosphère oxydante à haute température (600-900°C). Les agents activant les plus utilisés sont généralement la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou une combinaison de ces deux agents⁴⁰. En fonction du gaz oxydant utilisé, la structure poreuse du charbon actif obtenue peut différer⁴¹.

- **Activation chimique**

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique s'effectue en même temps que la carbonisation. Cette technique consiste à chauffer, sous courant de gaz inerte, la matière première en présence de réactifs, qui peuvent être utilisés à l'état solide ou liquide tels que les hydroxydes et les carbonates des métaux alcalins et alcalino-terreux, les acides de Lewis ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, ...) et l'acide phosphorique⁴². Généralement, on opère à des températures comprises entre 500 et 800°C. L'agent activant est utilisé en grande quantité puis est éliminé par lavage à la fin de la réaction d'activation.

Références

- ¹ Andrès, Y., A. C. Texier, and P. Le Cloirec (2003) Rare earth elements removal by microbial biosorption: a review. *Environ. Technol.* 24: 1367-1375.
- ² NASSER M M., HAMODA M F., RADWAN G H., (1996). Utilization of palm-fruit bunch particles for the adsorption of dye stuff wastes, *Adsorp. Sci. Technol*, Vol 13, p1-6.
- ³ VIEIRA A P., SANTANA S A A., BEZERRA C W B., SILVA H A S., CHAVES J A P., MELO J C P., SILVA FILHO E C., AIROLDI C., (2011). Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp, *Orbignya speciosa*. *Chem. Engg. J.* Vol 173, p334-340.
- ⁴ CARDOSO N F., PINTO R B., LIMA E C., CALVETE T., AMAVISCA C V., ROYER B., CUNHA M L., FERNANDES T H M., PINTO I S., (2011). Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. *Desalination* Vol 269, p92-103.
- ⁵ BENAÏSSA A., (2012). Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen ,Algérie, p 15-36.
- ⁶ NAWAR S S., DOMA H S., 1989. Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-products. *Sci. Total Environ.* Vol79, p271-279.
- ⁷ XIULI HAN., WEI WANG., XIAOJIAN MA., (2011). Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. *Chemical Engineering Journal*. Vol171, p1-8.
- ⁸ SUN G., XU X., (1997). Sunflower stalk as adsorbents for color removal from textile wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol36, p808-812.
- ⁹ ORHAN Y., BUYUKGUNGOR H., (1993). The removal of heavy metals by using agricultural wastes. *Water Sci. Technol.* Vol28, p247-255.
- ¹⁰ MCKAY G., PORTER J F., PRASAD G R., (1999). The removal of dye colors from aqueous solutions by adsorption on low-cost material. *Water Air Soil Pollut.* Vol114, p423-438.
- ¹¹ ZHOU Q., GONG W., XIE C., YANG D., LING X., YUAN X., CHEN S., LIU X., (2010). Removal of neutral red from aqueous solution by adsorption on spent cottonseed hull substrate. *J. Hazard. Mater.* Vol185, p502-506.
- ¹² DJILANI C., ZAGHDOUDI R., MODARRESSI A., ROGALSKI M., DJAZI F., LALLAM A., (2012). Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chem. Eng. J.* p189-190, p203-212.
- ¹³ ENDS, (1990). Government gets conflicting advice on options to reduce waste tyre mountains. *ENDS Rep.* Vol186, p9.
- ¹⁴ LUCCHESI A., MASCHIO G., (1983). Semi-active carbon and aromatics produced from the pyrolysis of scrap tyres. *Conserv. Recyc.* Vol6, p85-90.

Chapitre II : La biosorption

- ¹⁵ GUPTA V K., GUPTA B., RASTOGI A., AGARWAL S., NAYAK A., (2011). A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dyed acid blue 113. *J. Hazard. Mat.* Vol186, p891-901.
- ¹⁶ BANAT F A., AL-ASHEH S., (2000). Biosorption of phenol by chicken feathers. *Environ. Eng. Policy* 2, p85-90.
- ¹⁷ SRIVASTAVA, S.K., TYAGI, R., PANT, N., (1989). Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. *Water Res.* Vol23, p1161-1165.
- ¹⁸ AKAY G., KESKINLER B., CAKICI A., DANIS U., (1998). Phosphate removal from water by red mud using crossflow microfiltration. *Water Res.* Vol 32, p717-726.
- ¹⁹ LOPEZ E., SOTO B., ARIAS M., NUNEZ A., RUBINOSAND D., BARRAL M T., (1998). Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Res.* Vol32, p1314-1322.
- ²⁰ BHATNAGAR A., VILAR V J P., BOTELHO, C M S., BOAVENTURA R A R., (2011). A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. *Environ. Technol.* Vol32, p231-249.
- ²¹ FERRAILOLO G., ZILLI M., CONVERTI A., (1990). Flyash utilization. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* Vol47, p281-305.
- ²² MCKAY G., EL-GEUNDI M., NASSER M M., (1997)b. Equilibrium studies for the adsorption of dyes on bagasse pith. *Adsorp. Sci. Technol.* Vol15, p251-270.
- ²³ SRIVASTAVA S K., TYAGI R., (1995). Competitive adsorption of substituted phenols by activated carbon developed from the fertilizer waste slurry. *Water Res.* Vol29, p483-488.
- ²⁴ GUPTA V K., ALI I., (2001). Removal of DDD and DDE from wastewater using bagasse flyash- a sugar industry waste. *Water Res.* Vol35, p33-40.
- ²⁵ GUPTA V K., MINOCHA A K., JAIN N.,(2001). Batch and continuous studies on treatment of pulp mill wastewater by *Aeromonas formicans*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* Vol76, p547-552.
- ²⁶ RATHINAM A., RAO J R., NAIR B U., (2011). Adsorption of phenol onto activated carbon from seaweed, determination of the optimal experimental parameters using factorial design. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* Vol42, p952-956.
- ²⁷ LIM, S.L., CHU, W.L., PHANG, S.M., (2010). Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater. *Bioresour. Technol.* Vol101 (19), p7314-7322.
- ²⁸ BERKELEY, R C W., (1979). Chitin, chitosan and their degradative enzymes. In: Berkeley, R.C.W., Gooday, C.W., Elwood, D.C. (Eds.), *Microbial Polysaccharides*. Academic Press, New York.
- ²⁹ ROORER G L., HSIEN T Y., WAY J D., (1993). Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol32, p2170-2178.

Chapitre II : La biosorption

- ³⁰ LIU Y., ZHENG Y., WANG A., (2010). Enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution by chitosan-g-poly, acrylic acid./vermiculite hydrogel composites. *J. Environ. Sci.* Vol22, p486-493.
- ³¹ B. Ibrahim; Mémoire de Master : Rétention de Samarium(III) par des Particules magnétiques ; TLEMCEM, 2014.
- ³² B. Nabil ; Mémoire de Magister : Etude De L'adsorption De Micropolluants Organiques Sur La Bentonite ; Skikda, 2007.
- ³³ A. Abouzaid; Thèse de Doctorat; Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile; Maroc, 2001.
- ³⁴ S. Brunauer, L. S. Deming, N. S. Deming, E. Teller, *Journal of American Chemical Society*, 1940, 62, 1723.
- ³⁵ P. M.Badot, E.Conte, E.Gravier, P .B.Brunel, B.Fahys, G.Crini, coordonné par Crini G. et Badot P., chapitre, 5, (2007) 187.
- ³⁶ 2007~2015 al-manach : <http://almanach-dz.com/>
- ³⁷ Robert J., Braddock A., "Handbook of citrus, by products and processing technologie", 103-105 (1999).
- ³⁸ Volesky, B. (2004) Sorption and biosorption. BVSorbex Inc., Quebec, Canada.
- ³⁹ A. Khelifi; Thèse de Doctorat: Etude de la modification de la structure chimique et de la texture poreuse d'un charbon actif algérien par oxydation; Alger, 2010.
- ⁴⁰ K. J. Huttinger, R. Minges; *Fuel*, 1985, 64, 486-94.
- ⁴¹ D. Cazorola-Amoros, C. Salinas-Martinez, J. Alcaniz-Monge, M. Gardner, N. North,J. Dore; *Carbon*, 1998, 36, 309-312.
- ⁴² T. Wigmans; *Carbon*, 1989, 27, 13-22.

Chapitre III

Matériels et méthodes

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1.Introduction

L'Algérie peut être considérée comme un producteur d'orange (les citrus couvrent environ 65000 hectares dont 70% sont constituées de 20 variétés d'orange¹), d'où les grandes quantités de peaux d'orange qui en résultent. Ceci a encouragé l'utilisation de cette biomasse en tant qu'adsorbant, avec et sans traitement, dans la présente étude pour l'élimination du BM en solutions aqueuses synthétiques. Les écorces d'orange qui sont des déchets sous forme solide ont été collectées dans la région d'Alger.

III.2. Préparation de matériaux

En vue de réaliser les différentes expériences de caractérisation ainsi que d'adsorption, une importante quantité d'épluchures d'orange (Figure III.1) a été récoltée au niveau du restaurant de la cité universitaire MOUHAMED YOUSSEFI « Rervoile » ALGER.

Avant que les épluchures soient prêtes à l'utilisation, elles doivent passer par la préparation physique suivante : lavage à l'eau du robinet, séchage à l'air libre, lavage à l'eau distillée, séchage à l'étuve à 40°C, broyage, tamisage ainsi que carbonisation éventuellement.



Figure III.2:Les épluchures d'orange à l'état brut

III.2.1. Lavage à l'eau de robinet

Comme les épluchures utilisées ont été récoltées au niveau du restaurant de la cité universitaire, un premier lavage s'est révélé nécessaire pour éliminer toute impureté plus précisément les boues de sol. Cette opération a été réalisée à température ambiante.

III.2.2. Séchage à l'air libre

Selon l'avis de plusieurs chercheurs dans le domaine, citons à titre d'exemple Ayla² ainsi que Benaïssa et Elouchdi³, il est recommandé de faire un premier séchage à température modérée au profit de l'énergie solaire. Cette opération va permettre une déshydratation naturelle de la biomasse pour qu'elle soit prête pour un deuxième lavage.

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.2.3. Lavage à l'eau distillée

Afin d'assurer un lavage plus efficace et une élimination d'impuretés assez vigoureuse, les écorces d'orange sont mises en contact avec de l'eau distillée dans des erlenmeyer (Figure III.3) avec une agitation d'environ 300tr/min pendant 5h.



Figure III.4: lavage des écorces d'orange à l'eau distillée

III.2.4. Séchage à l'étuve

En vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux (EO), ceux-ci ont été séchés dans une étuve à 40°C, jusqu'à obtention d'une masse constante.

III.2.5. Broyage

Afin d'obtenir des matériaux homogènes sous forme de poudre, plus ou moins fine, appropriée aux besoins des études de laboratoire, un broyage a été réalisé au moyen d'un broyeur « GONDARD S.A PARIS type labo », au niveau de l'Ecole Nationale Supérieure d'Agriculture d'Alger (E N S A A).

Les figures III.3, III.4 ci-dessous représentent dans l'ordre le broyeur GONDARD S.A utilisé et un échantillon d'écorce d'orange broyé à l'aide de ce dernier.



Figure III.3 : Broyeur GONDARD S.A



Figure III.4: Écorces d'orange après broyage

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.2.6. Tamisage

Les tailles des particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées au moyen d'un tamiseur manuel « OSI » dont la dimension des mailles correspond à un diamètre \leq à 0.630mm (Figure III.5). Seuls les grains correspondant aux dimensions précédentes ont été considérés pour les essais d'adsorption.



Figure III.5: Tamisage des écorces d'orange

III.2.7. Calcination des écorces d'orange brut

Cette tâche appelée aussi « **pyrolyse** » a été réalisée au niveau du laboratoire de chimie des surfaces de l'USTHB, dans un four spécifique « CARBOLITE » (figure III.5). Les écorces d'orange tamisées sont soumises à une calcination (activation thermique). Elles sont introduites à l'intérieur d'un réacteur de carbonisation (tube en alumine) qui est lui-même placé dans un four électrique équipé d'un programmateur régulateur de température. Le four est soumis à un balayage d'azote (6L/h) pendant 20 minutes afin de purger l'air contenu dans le réacteur. Les écorces tamisées sont ensuite calcinées sous courant d'azote avec une vitesse de chauffe de 5°C/mn jusqu'à atteindre la température de 450°C qui sera maintenue pendant une demi-heure. La figure III.6 représente le schéma du montage utilisé pour la carbonisation. Après la réaction de carbonisation, le carbonisât est refroidi sous courant d'azote pour éviter toute réaction d'oxydation avec l'air.



Figure III.6: Montage utilisé pour la carbonisation

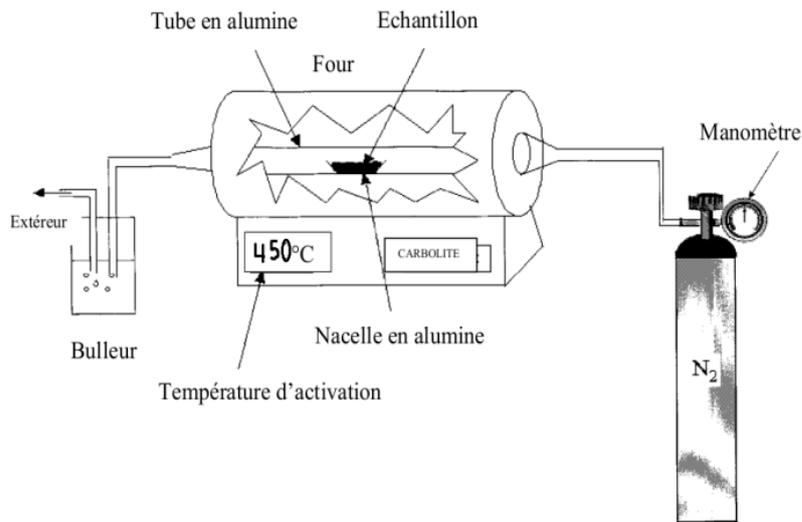


Figure III.7:Représentation schématique du montage utilisé pour la carbonisation.

III.3. la caractérisation des écorces d'orange

III.3.1. Caractérisation physique

III.3.1.1. Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse (BET)

La caractérisation d'un matériau nécessite la connaissance de sa surface spécifique. Cette surface est généralement déterminée par la méthode élaborée par Brunauer, Hemmet et Teller communément appelée méthode BET¹⁶. Dans notre cas, la détermination de la surface spécifique a été évaluée par adsorption d'azote à 77K à l'aide d'un appareil micromeritics ASAP 2010 au sein de l'école polytechnique militaire



Figure III.8 : L'appareil micromeritics ASAP 2010

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.3.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

L'observation des échantillons au microscope électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur un appareil de type philips XL30 (Figure III.8) équipé d'un système de micro-analyse par dispersion d'énergie EDS-X.

Cette observation a été réalisée à l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.



Figure III.9 : MEB de type philips XL30

La caractérisation par le MEB est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et d'en déduire le degré de rugosité de la surface.

La microscopie électronique à balayage (MEB) repose sur le principe de l'émission d'un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des électrons et des photons. Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface et de la microstructure d'un échantillon. Ainsi, un faisceau d'électrons primaires frappe la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Ces particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon, sur son relief ainsi que sur son homogénéité chimique. La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, celui-ci doit être absolument propre, si possible plat, conducteur de l'électricité et de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2 centimètres. Toutes ces conditions imposent donc un travail préalable de

Chapitre III : Matériels et méthodes

découpe et de polissage. Les échantillons isolants (échantillons biologiques, polymères, etc.), comme l'écorce d'orange, sont métallisés, c'est-à-dire recouverts d'une fine couche de carbone .

III.3.2. Caractérisation chimique

III.3.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Afin d'étudier les fonctions chimiques présentes à la surface des charbons actifs préparés, nous avons fait appel à la spectroscopie infra rouge, en utilisant un spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier «SHIMADZU type 8400S » (Ecole Militaire Polytechnique d'Alger) à la température ambiante (nombre d'onde variant entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2cm^{-1}).

L'étude du comportement vibrationnel des liaisons chimiques et des fonctions oxygénées est réalisée sur des pastilles constituées d'un mélange de 0.2mg de l'écorce d'orange, à l'état brut et à l'état carbonisé, et de 200 mg de KBr (pré conditionné dans une étuve à 80°C pendant 8H). Cette action est suivie d'une compression sous une pression de 350 MPa au moyen d'une presse hydraulique.

Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'identification des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque le phénomène de résonance est atteint, ce qui implique que la longueur d'onde (énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine voire égale de l'énergie de vibration de la liaison, cette dernière va absorber le rayonnement, et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend aussi de la géométrie de la molécule, et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, nous pouvons déterminer les modes de vibrations actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre, en particulier, de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses.

Chapitre III : Matériels et méthodes

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge, et mesure d'une part les longueurs d'onde pour lesquelles le matériau absorbe, et les intensités de l'absorption, d'autre part.

La figure III.9 ci-dessous représente le spectromètre d'absorption FTIR "SHIMADZU type 8400S"



Figure III.10: Spectromètre d'absorption FTIR "SHIMADZU type 8400S"

III.4. Application à l'adsorption en milieux aqueux

III.4.1 choix de la molécule étudiée

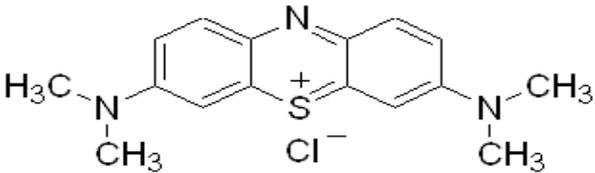
La molécule étudiée est le bleu de méthylène « **BM** », ou chlorhydrate de tétraméthylthionine. C'est un colorant basique. Il fait partie de la famille des Xanthines⁴ qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de quatre (4) atomes de carbone.

Le choix de ce colorant pour ce genre d'études, vient du fait qu'il est utilisé pour évaluer et comparer les performances des adsorbants en général et les charbons actifs en particulier^{5,6}, d'autre part, c'est un colorant très utilisé dans l'industrie textile.

Le **tableau III.1** représente les principales propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.

Chapitre III : Matériels et méthodes

Tableau III.1 : Principales caractéristique physico - chimique du BM

Nom chimique	3,7- bis-(diméthylamino) phenazathionium
Nom commercial	Bleu de méthylène (BM)
Synonymes	Chlorure de méthylthioninium ; C.I. 52015;C.I. Basic Blue 9
Famille	Colorants Basiques
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Masse molaire (g/mol)	320 g/mol
λ_{max}	665 nm
Structure	

III.4.2. La technique d'analyse

L'analyse est réalisée sur un colorimètre photoélectrique de type PHOTOELECTRIC COLORIMETER MODEL F-01 (ENP département de génie chimique) (**figure III.10**).



Figure III.11 : colorimètre photoélectrique utilisé pour l'analyse

Le principe de fonctionnement de l'appareil est simple. Un faisceau lumineux de longueur d'onde λ , selon le filtre utilisé, et d'intensité I_0 traverse une cuve d'épaisseur L contenant une solution colorée de concentration C (figure III.11). Le faisceau ressort avec une intensité $I < I_0$, La différence est absorbée par la substance.

Chapitre III : Matériels et méthodes

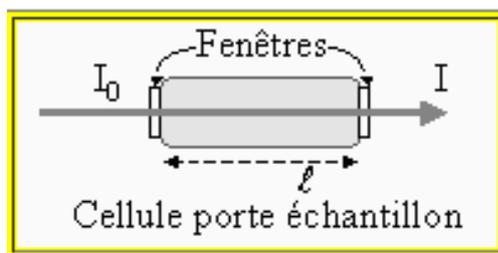


Figure III.12: Atténuation d'un faisceau à travers un matériau absorbant.

Ce principe est basé sur la loi de Beer Lambert qui s'exprime comme suit :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = kCl$$

Avec :

A : absorbance ;

I : intensité du faisceau émergent (A) ;

I_0 : intensité du faisceau incident (A) ;

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

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

l : épaisseur de la cuve (cm).

III.4.3. Adsorption du colorant BM sur l'écorce d'orange

Avant de procéder aux différentes analyses sur le colorimètre, il est nécessaire de faire d'abord un étalonnage.

La teneur en produit coloré est déterminée en utilisant une courbe d'étalonnage qui consiste à porter la concentration en colorant dans la solution en fonction de la transmission. Pour cela nous devons préparer une série de solution par dilutions à partir d'une solution mère.

Tous les essais de l'élimination du BM par adsorption sur les écorces d'orange ont obéi aux mêmes conditions opératoires qui sont : une vitesse d'agitation d'environ 300tr/min et une température d'opération (ambiante) d'environ 18°C. L'étude a été subdivisée en deux parties:

- La première consiste à étudier l'influence de trois paramètres physico-chimiques : l'effet du temps de contact, l'effet du rapport solide/liquide et l'effet de la concentration initiale, sur l'adsorption du BM.

Chapitre III : Matériels et méthodes

- La deuxième partie est réservée à la détermination des isothermes et le modèle cinétique d'adsorption qui décrit le système.

Références

¹ 2007~2015 al-manach : <http://almanach-dz.com/>

² Ayla Özer, Görkem Gürbüz, Ayla C, alimli b, Bahadır K. Körbahti, “Investigation of nickel(II) biosorption on *Enteromorpha prolifera*: optimization using response surface analysis”, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 778–788 (2008).

³ H. Benaïssa, M.A. Elouchdi, Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves, *Chemical Engineering and Processing* 46 614–622 (2007).

⁴ Bandara j., mielczarski j a., kiwi j., (1999). *Langmuir* 15, p7670- 7679.

⁵ G. G. Stavropoulos, *Fuel processing technology*, 2005, 86, 1165 – 1173

⁶ T. K. Budinova, K. M. Gergova, N. V. Petro; *J. Chem. Tech. Biotechnol.*,1994, 60 (2), 177– 182.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Caractérisation des matériaux utilisés

IV.1.1. Caractérisation physique

IV.1.1.1. Détermination de la surface spécifique par la méthode BET

La caractérisation d'un adsorbant nécessite la connaissance de sa surface spécifique. Cette surface peut être déterminée par différentes méthodes, cependant l'analyse par BET reste la plus répandue. Nous utilisons cette méthode afin d'étudier l'influence de la carbonisation.

D'après les résultats fournis par l'analyse BET, nous remarquons que la surface spécifique des écorces d'orange carbonisées qui est de $10,57 \text{ m}^2/\text{g}$ est neuf fois plus élevée que celle des écorces brutes qui n'est que de $1,13 \text{ m}^2/\text{g}$. Ceci montre clairement que le traitement par carbonisation joue un rôle très important dans le développement de la texture poreuse de la surface et conduit à une augmentation significative des sites actifs et donc de la quantité adsorbée.

D'autres travaux ont abouti à des résultats similaires comme A.Khalifaoui¹ qui a obtenu une surface de $1.581 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les écorces brutes et de $11.296 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les écorces carbonisées.

IV.1.1.2. Etude de la texture poreuse par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la texture des écorces d'orange à l'état brut (EOB) (figure IV.1) et à l'état carbonisé (EOC) (figure IV.2) à différents échelles : 200, 100, 50 et 20 μm .

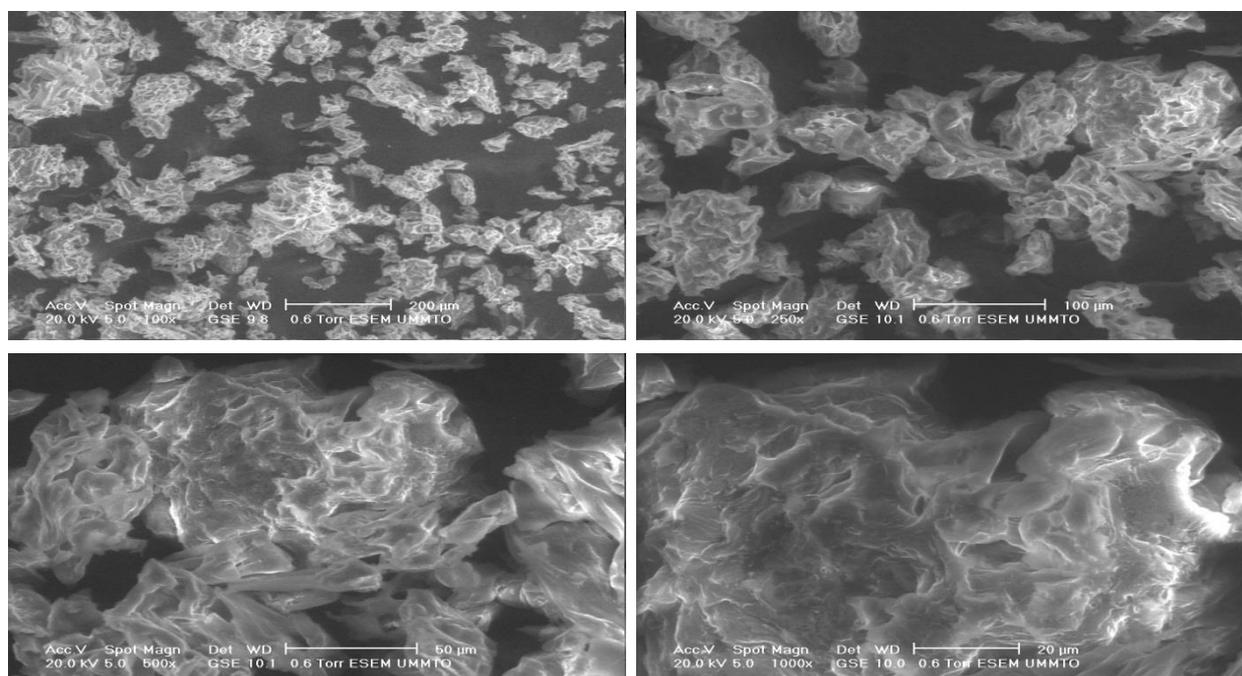


Figure IV.1: Clichés du MEB des EBO.

Chapitre IV : Résultats et discussions

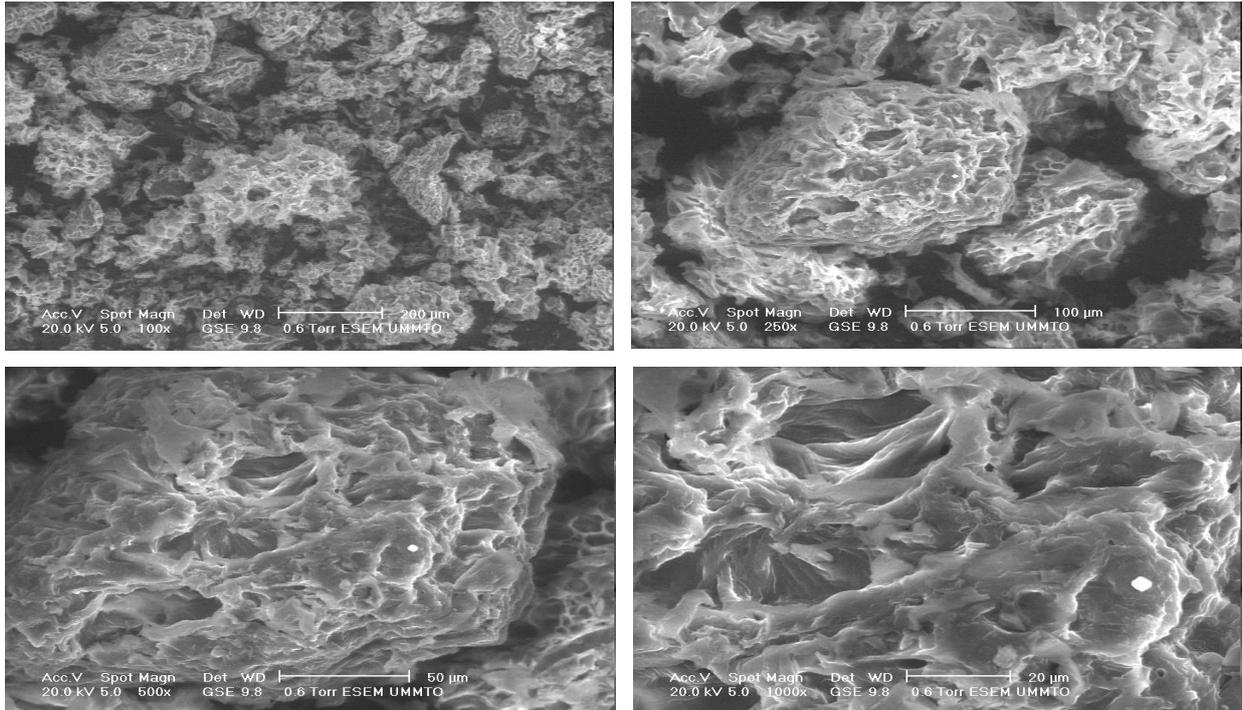


Figure IV.2: Clichés du MEB des EBC.

Afin d'étudier l'influence de la carbonisation sur l'organisation, la morphologie et le développement de la texture poreuse. Une observation des EOB et EOC à même échelle (figure IV.3) a été faite.

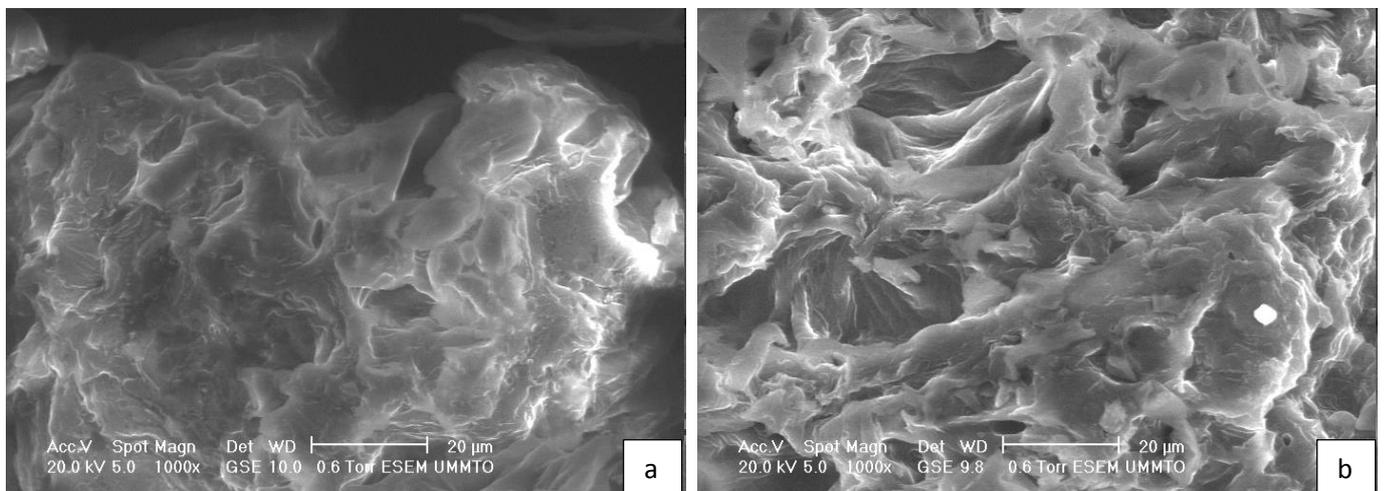


Figure IV.3: Clichés du MEB des EBO (a) et des EOC (b).

La morphologie externe de la surface des EOB est différente de celle de EOC. Les EOC montrent une surface relativement hétérogène et plus poreuse que celle des EOB. Cela résulte d'une part, de la libération (par carbonisation) des cavités préalablement

Chapitre IV : Résultats et discussions

occupées par les hétéroatomes (composés volatils) et d'autre part, de la création d'une porosité primaire due à l'arrangement des atomes restants après carbonisation, laissant ainsi des interstices entre eux, et donc obtention d'une surface spécifique plus grande, ce qui est confirmé par les résultats obtenus par l'analyse BET.

IV.1.2. Caractérisation chimique

IV.1.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge a pour but essentiel la mise en évidence des groupements fonctionnels de la surface des écorces.

Les figures (IV.4 et IV.5) ci-dessous présentent les spectres IRTF des EOB et EOC respectivement.

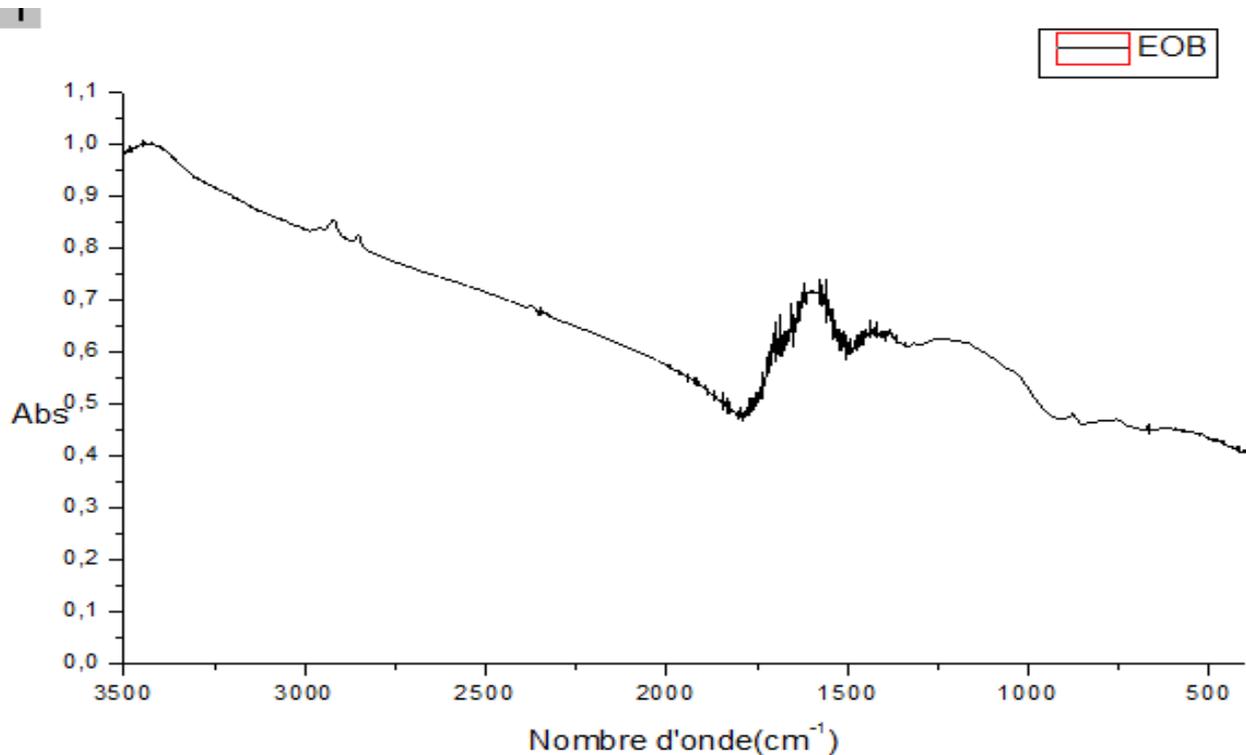


Figure IV.4: Spectre IRTF des EOB

Chapitre IV : Résultats et discussions

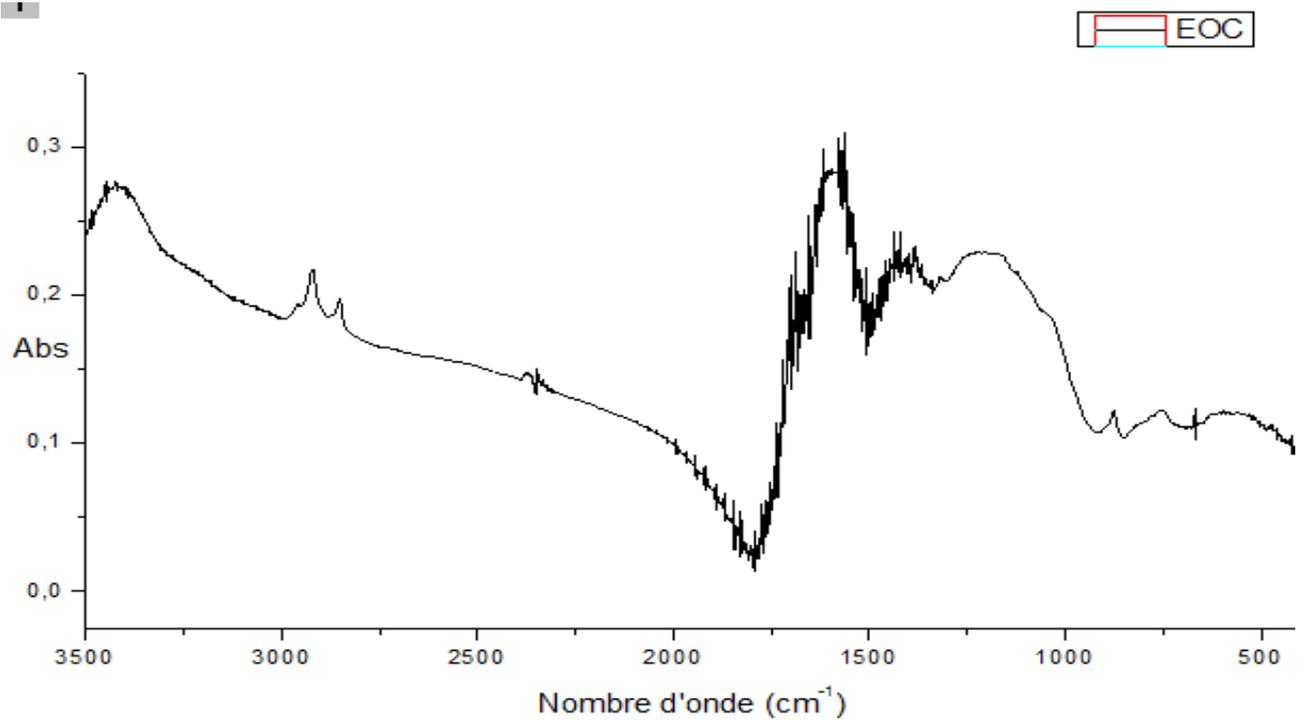


Figure IV.5: Spectre IRTF des EOC

Dans le but de faire une comparaison entre l'allure des deux spectres, une visualisation à même échelle a été faite (Figure IV.6).

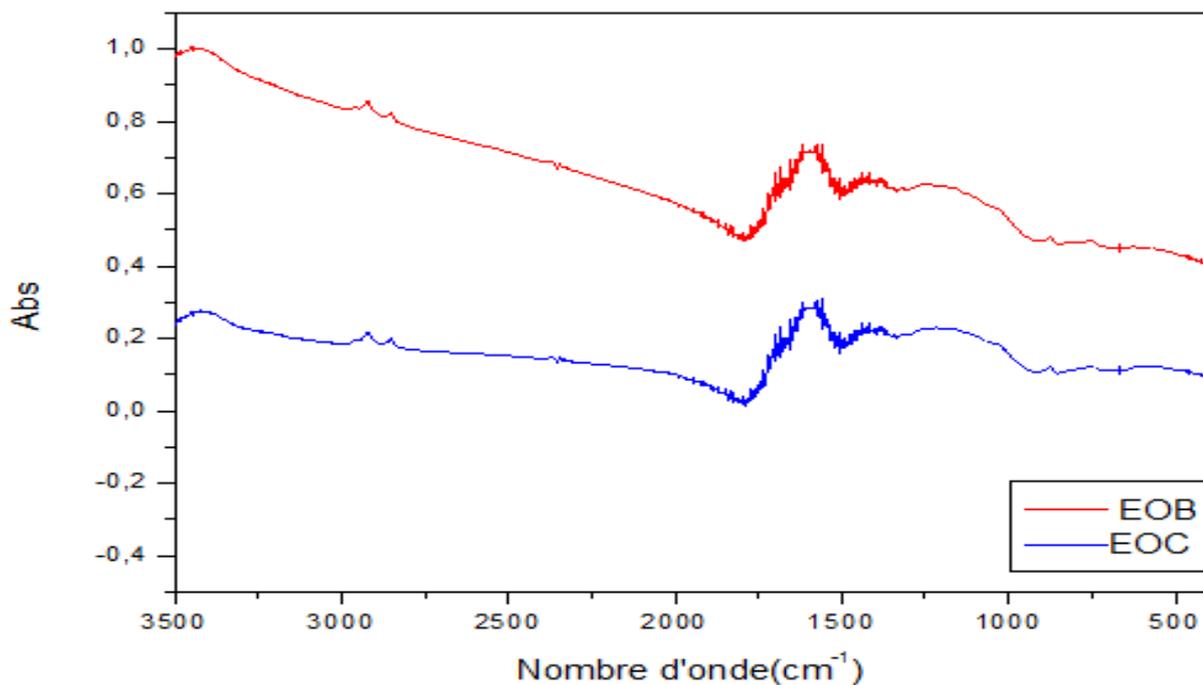


Figure VI.6: Spectre IRTF des EOB et EOC

Chapitre IV : Résultats et discussions

Les spectres IR montrent une distribution des pics similaire pour les deux types de matériaux, ce qui nous permet de conclure que la carbonisation n'a pas d'influence sur la nature des groupements fonctionnels de la surface. La seule différence que nous pourrions observer est au niveau des intensités d'absorbance où les EOC présentent une intensité plus faible que celle des EOB, cela est principalement dû à son opacité.

Les spectres IRTF montrent quelques bandes d'absorptions que nous pourrions attribuer aux groupements fonctionnels suivant :

- La bande d'absorption autour $3447-3397\text{ cm}^{-1}$, caractérise la vibration d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles -OH (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau.
- Les bandes caractéristiques à 2920 et 2850 cm^{-1} sont dues aux vibrations d'élongation de C-H symétrique et asymétrique et suggèrent la présence de structures aliphatiques -CH, -CH₂ et -CH₃.
- La bande à 1790 cm^{-1} est généralement attribuée aux vibrations de la double liaison C=O dans les groupes carbonyle conjugué avec les systèmes aromatiques.
- La bande autour 1618 et 1560 cm^{-1} peut être attribuée à la présence d'une liaison N-H d'une amine ou amide.
- Entre 1200 et 1000 cm^{-1} , la bande peut être attribuée à l'élongation de C-O dans les groupes acides, alcools, phénols, éthers et esters.

Nos résultats sont accord avec ceux obtenus par A. Khalifaoui¹.

IV.1.2.2. Titration acido-basique : Dosage de Boehm

La méthode de Boehm, qui est une méthode quantitative, est la plus répandue pour la caractérisation des fonctions de surface. Elle consiste à doser les groupes de fonctions oxygénées acides et basiques de surface. Ces groupements fonctionnels désignent d'une part les fonctions acides, telles les fonctions carboxyliques, lactones, hydroxyles et carbonyles, dont le dosage est réalisé à l'aide des bases de force différente, et d'autre part les fonctions basiques, déterminées au moyen de l'acide chlorhydrique.

D'après A. Khalifaoui¹, la carbonisation a induit une diminution de la teneur en fonctions phénols, provoquant une légère diminution des fonctions lactones, d'où une augmentation de la teneur en groupements basiques de la surface passant de 2.3 à 2.98 mmol/g.

Le tableau suivant résume les résultats de dosage des fonctions de surface des matériaux par la méthode de Boehm obtenus par le même auteur :

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.1: Fonctions de surfaces des EOB et EOC¹

Matériau	Fonctions carboxyles (mmol/g)	Fonctions lactones (mmol/g)	Fonctions phénols (mmol/g)	Total de fonctions acides	Fonctions basiques (mmol/g)
EOB	2.560	1.532	3.842	7.933	2.336
EOC	2.6	1.384	2.870	6.855	2.989

Conclusion

La caractérisation des écorces d'orange (EOB et EOC) par différentes méthodes physique (MEB et BET) ainsi que chimique (IRTF) a montré que celles-ci ont développé les mêmes fonctions de surface à des concentrations voisines alors que leurs propriétés texturales sont différentes, en effet les EOC sont nettement plus poreuses avec une surface spécifique plus élevée.

IV.2. Résultats de l'adsorption en milieux aqueux

IV.2.1. Dosage de l'adsorbat en solution

Pour déterminer la courbe d'étalonnage, une solution de concentration de 500 ppm de bleu de méthylène a été préparée. A partir de celle-ci, une série de solutions de concentrations bien déterminées (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70,80, 90, 100 ppm) ont été obtenues par dilutions successives, et pour lesquelles les absorbances ont été mesurées au moyen d'un colorimètre.

La droite d'étalonnage ainsi établie (figure IV.7), représente l'absorbance en fonction de la concentration C des solutions et elle obéit à la relation de Beer Lambert.

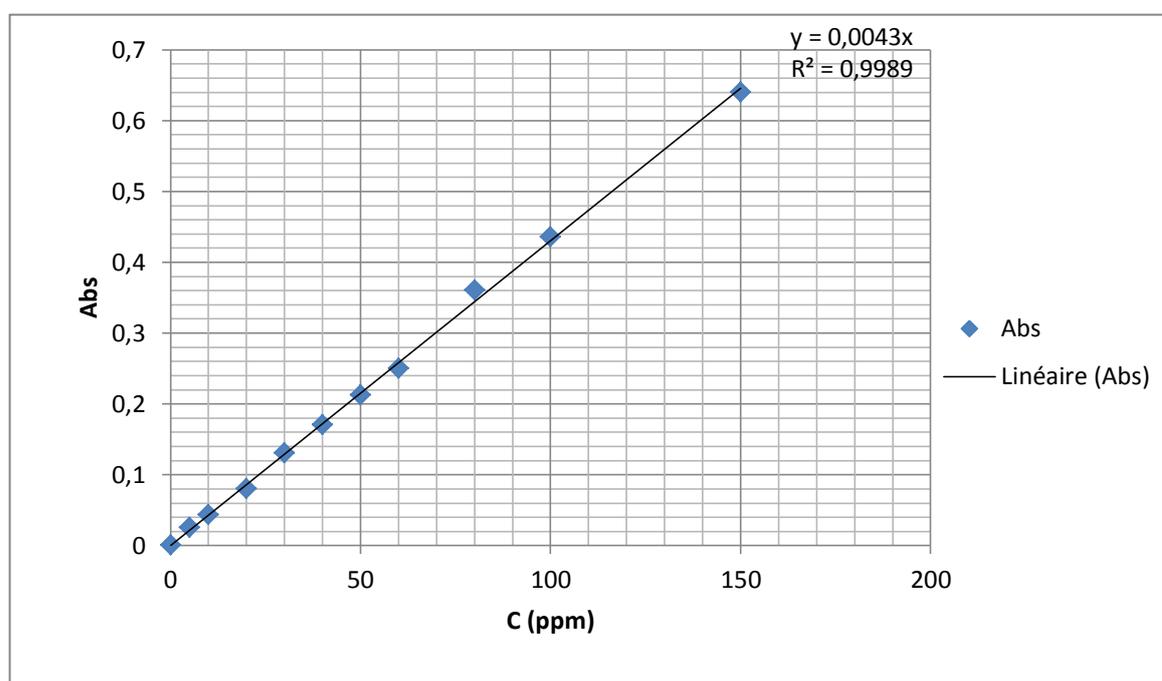


Figure IV.7: Courbe d'étalonnage relative au BM

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.2.2. Etude des paramètres physico-chimique

De nombreux facteurs relatifs au biosorbant, au colorant et au milieu extérieur peuvent affecter de manière importante la biosorption.

Dans ce contexte, l'influence de trois paramètres expérimentaux ont été étudiés afin d'être optimisés : le temps de contact, la masse du support utilisé et la concentration initiale en colorant.

IV.2.2.1. Effet du temps de contact

Dans le but d'étudier l'effet du temps de contact sur le processus d'adsorption, les écorces d'orange (EOB et EOC) ont été mises en contact avec une solution de BM de concentration initiale de 10mg/L. Les résultats sont illustrés par la figure IV.8 ci-dessous.

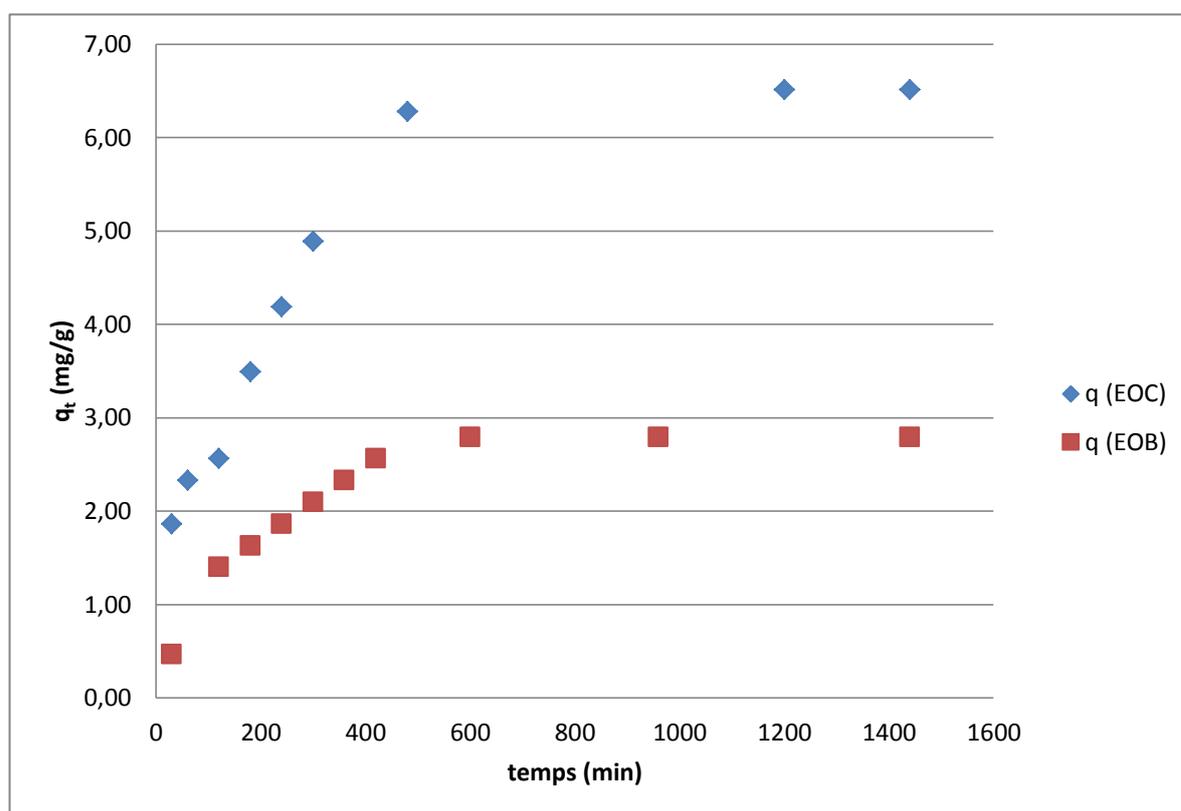


Figure IV.8: Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM sur EOB et EOC

La figure IV.8 représente l'effet du temps de contact sur l'adsorption du BM. Les deux matériaux utilisés présentent les mêmes allures caractérisées par une forte augmentation de biosorption pendant les premières heures de contact: autour de 300min pour l'EOC et 200 min pour l'EOB, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. La

Chapitre IV : Résultats et discussions

cinétique d'adsorption rapide pendant les premières minutes de réaction, peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important.

On remarque bien que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est le même pour les deux matériaux et il est d'environ 500 min, Ceci peut être justifié par le fait que les deux échantillons étudiés possèdent des groupements de surface avec des concentrations proches.

IV.2.2.2. Effet de la masse

Dans le but de connaître la quantité optimale des écorces d'orange qu'il faut utiliser pour éliminer le colorant BM, différentes quantités ($m=10, 15, 20, 25, 30, 40$ mg) ont été mises en contact avec un volume de 25 ml de BM à une concentration de 40 ppm.

Pour des rapports solide/liquide ($r = \frac{m}{V}$) différents, nous avons calculé le rendement en utilisant l'expression suivante :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

Où

m : masse du matériau utilisée,

V : volume de la solution

C_0 et C_e sont les concentrations initiale et résiduelle de la solution de BM respectivement.

Les résultats obtenus sont représentés par la figure IV.9 suivante.

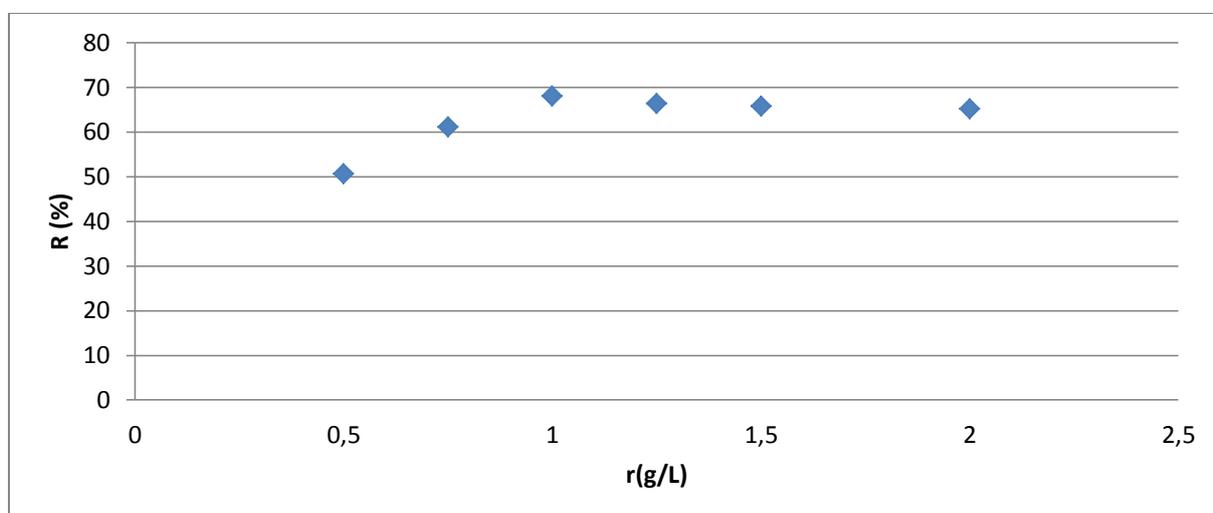


Figure IV.9: Variation du rendement d'adsorption en fonction du rapport solide liquide sur EOC

Chapitre IV : Résultats et discussions

On constate que toute augmentation du rapport solide/liquide provoque une augmentation du rendement du processus jusqu'à obtention d'un palier à partir du rapport solide/liquide 1g/L correspondant à un rendement de 68%. Au-delà de ce rapport le phénomène de saturation empêche l'évolution de l'adsorption. Ce rapport a été adopté pour les EOB afin de comparer les résultats des études qui suivent.

IV.2.2.3. Effet de la concentration initiale

Pour étudier l'influence de la concentration initiale en colorant sur la cinétique d'adsorption, une série de solutions de différentes concentrations : 5 et 10 ppm pour les EOB 10, 20 et 40 ppm pour les EOC ont été mises en contact avec les EOB et les EOC avec un rapport solide/liquide de 1g/L.

Les résultats obtenus sont représentés par les figures IV.10 et IV.11 et les tableaux IV.2 et IV.3 suivants :

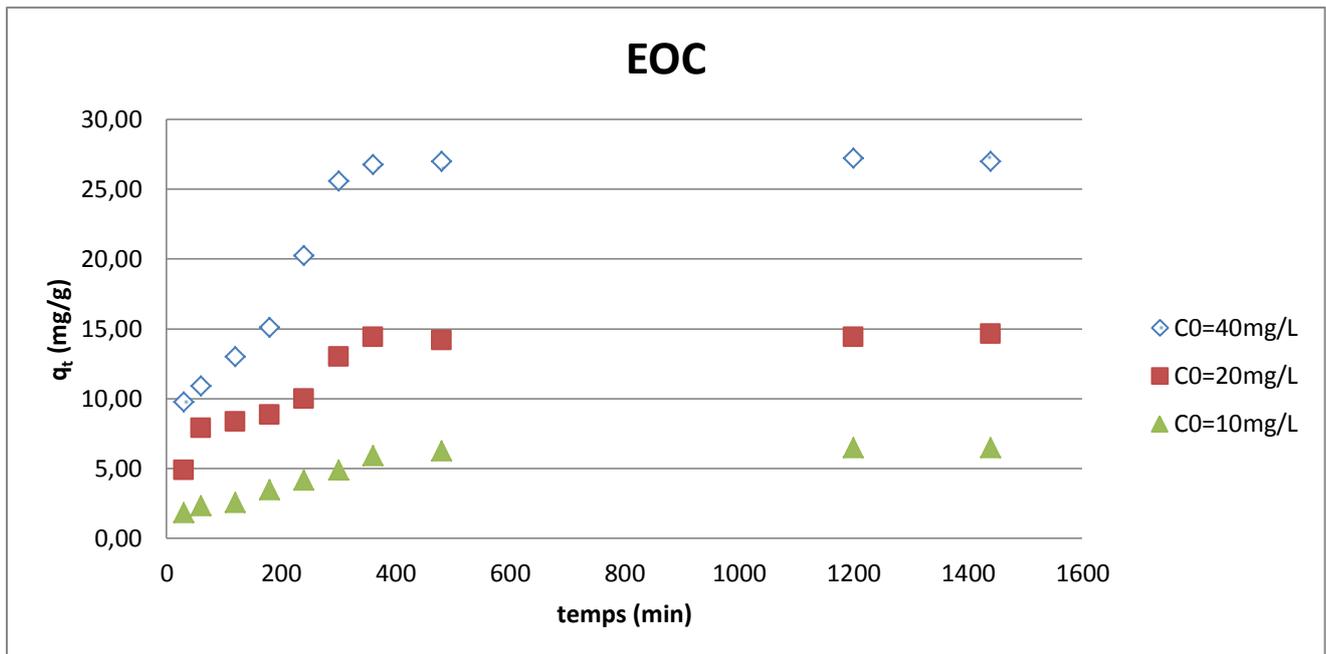


Figure IV.10: Capacité d'adsorption de BM sur EOC

Chapitre IV : Résultats et discussions

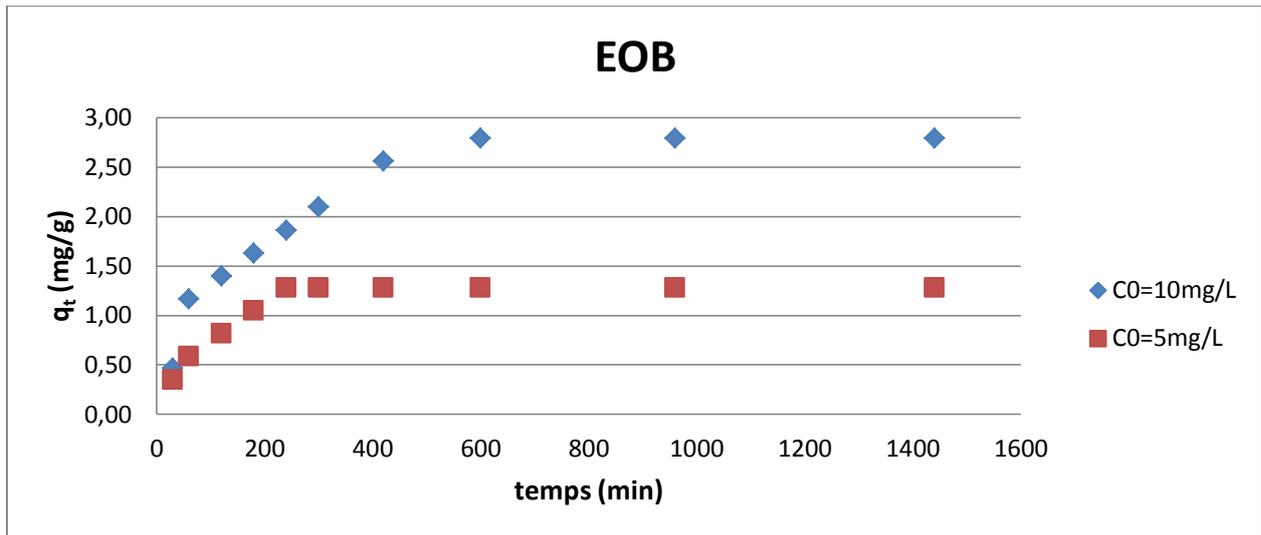


Figure IV.11: Capacité d'adsorption de BM sur EOB

Tableau IV.2: Rendement d'adsorption du BM sur les EOC

Concentration initiale (mg/L)	10	20	40
Rendement %	65,10	68,60	68,00

Tableau IV.3: Rendement d'adsorption du BM sur les EOB

Concentration initiale (mg/L)	5	10
Rendement %	25,60	27,90

D'après les figures IV.10 et IV.11, on remarque que la variation de la concentration initiale n'a pas d'effet sur l'allure des différentes courbes mais elle a une influence sur les paramètres suivants:

- La vitesse d'adsorption

La vitesse d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale quel que soit le matériau utilisé.

- La capacité d'adsorption

Les résultats montrent que les capacités d'adsorption des EOB et EOC augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale du bleu de méthylène, ce qui nous laisse supposer que l'adsorption se fait en plusieurs couches.

- Le temps d'équilibre :

Le temps d'équilibre est lié à la concentration initiale du colorant. Dans le cas EOC, ce temps diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration. Etant donné que la vitesse d'agitation est constante, la diffusion des molécules de colorants vers la surface du

Chapitre IV : Résultats et discussions

matériau adsorbant est affectée par la concentration initiale de ces colorants, où une éventuelle augmentation, provoque une accélération de la diffusion. Ceci est dû à l'augmentation des forces d'attractions du gradient de concentration. Contrairement aux EOC, le temps d'équilibre diminue avec la diminution de la concentration initiale pour les EOB, cela peut être dû, soit, à la fiabilité de mesure de l'appareil à des faibles concentrations (5ppm) soit aux propriétés adsorptives du matériau dont pour certains l'adsorption est favorisée à des faibles concentrations.

D'après le tableau IV.2, on observe que le rendement d'adsorption utilisant des EOC augmente légèrement de 65,10 % à 68,60%, pour des concentrations initiales allant jusqu'à 20 ppm, mais dès que cette concentration est atteinte, le rendement commence à se stabiliser pour atteindre une valeur d'environ 68%.

D'après le tableau IV.3, on observe que le rendement d'adsorption utilisant des EOB augmente légèrement de 25,60% à 27,90 % et peut donc tendre vers la stabilisation.

Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- Pour une concentration donnée, l'adsorption du BM sur les EOC ainsi que les EOB possède le même temps d'équilibre.
- Le rapport solide/liquide optimale pour l'EOC est de l'ordre de 1 g/L (ce même rapport a été adopté pour l' EOB dans le but de comparer les résultats).
- La concentration initiale à une influence sur la vitesse de l'adsorption, sur la capacité d'adsorption, ainsi que sur le temps d'équilibre.
- La comparaison des rendements d'adsorption pour une même concentration (10ppm) et pour un même rapport solide/liquide (1g/L) montre que la capacité d'adsorption des EOC est nettement supérieure à celle des EOB.

IV.2.3. Modélisation d'adsorption

IV.2.3.1. cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption ; dans cette étude, nous avons utilisé les lois cinétiques du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

Chapitre IV : Résultats et discussions

La modélisation des résultats d'adsorption sur les EOB et les EOC par la loi du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, est représentée par les figures (IV.12, IV.14) et (IV.13, IV.15) respectivement.

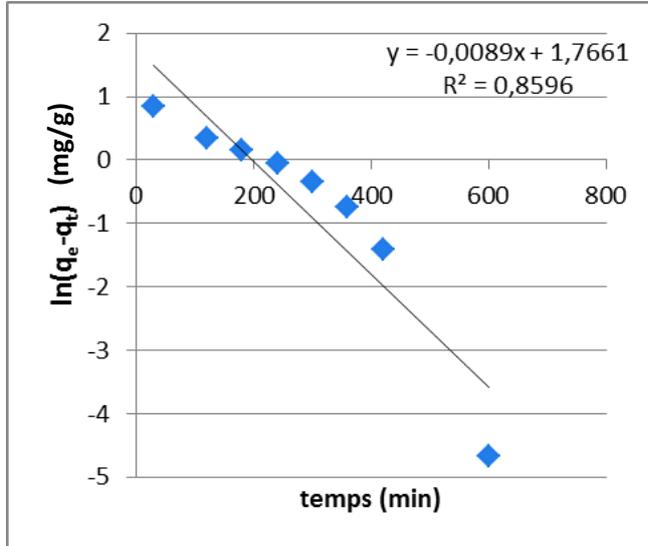


Figure IV.12 : modèle du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de BM sur L'EOB

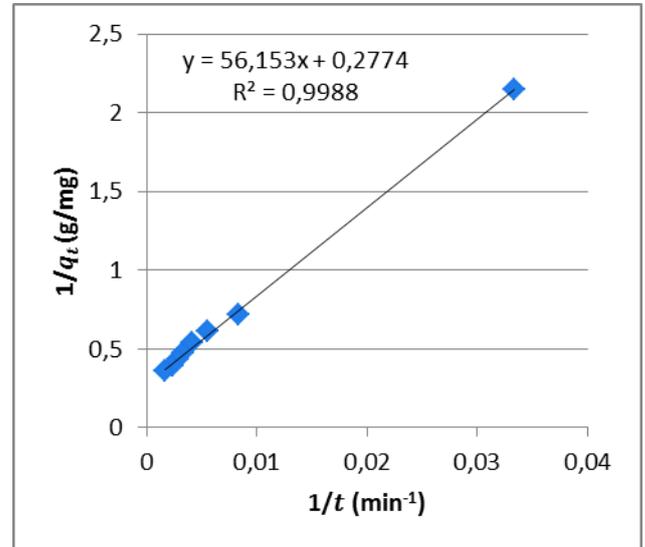


Figure IV.13 : modèle du pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM sur L'EOB

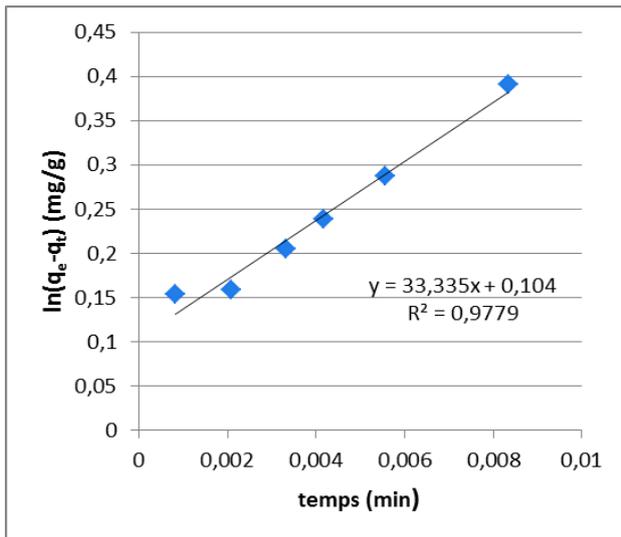
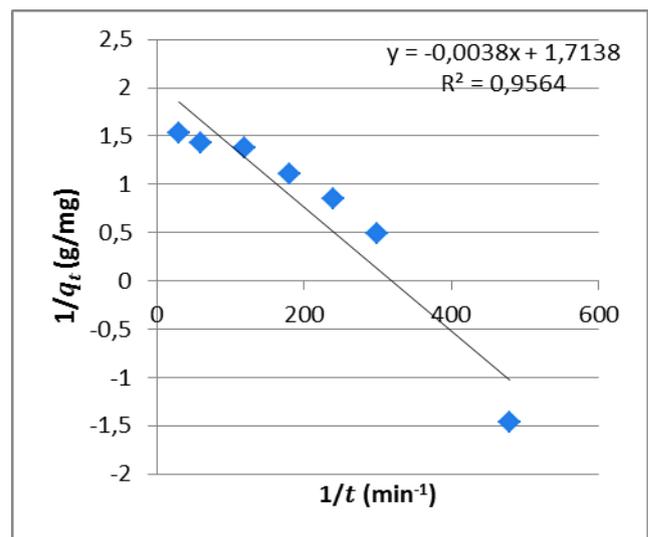


Figure IV.14 : modèle du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de BM sur L'EOC



Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.4: Constantes de vitesse d'adsorption du BM sur les EOB et les EOC

Matériau	Concentration initiale (mg/L)	q_e (exp) (mg/g)	Paramètres du modèle du pseudo premier ordre			Paramètres du modèle du pseudo seconde ordre		
			K_1 (min^{-1})	q_e (cal) (mg/g)	R_1^2	K_2 (g/mg.min)	q_e (cal) (mg/g)	R_2^2
EOC	10	6,51	0,00380	5,55	0,956	0,00032	6,62	0,978
EOB	10	2,79	0,00890	5,85	0,860	0,00137	3,60	0,999

D'après les résultats indiqués dans le tableau IV.4, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du BM sur les deux matériaux, en effet :

Pour les EOC, les coefficients de corrélation des deux modèles sont presque du même ordre de grandeur ($R_1^2=0,956$, $R_2^2 =0,978$), tandis que la quantité adsorbée à l'équilibre calculée par le modèle de pseudo second ordre est plus proche de celle trouvée expérimentalement.

Pour les EOB, il apparaît que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable par son coefficient de corrélation $R_2^2=0,999$. De plus la quantité adsorbée à l'équilibre est très proche de celle déterminée expérimentalement.

IV.2.3.2. isotherme d'adsorption

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$.

L'exploitation de la formule $q_e = f(C_e)$ sous sa forme linéaire de Freundlich et également celle de Langmuir nous a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle.

Les figures (IV.16, IV.17) et (IV.18, IV.19) représentent les transformées linéaires de Freundlich et Langmuir pour les EOB et les EOC respectivement.

Chapitre IV : Résultats et discussions

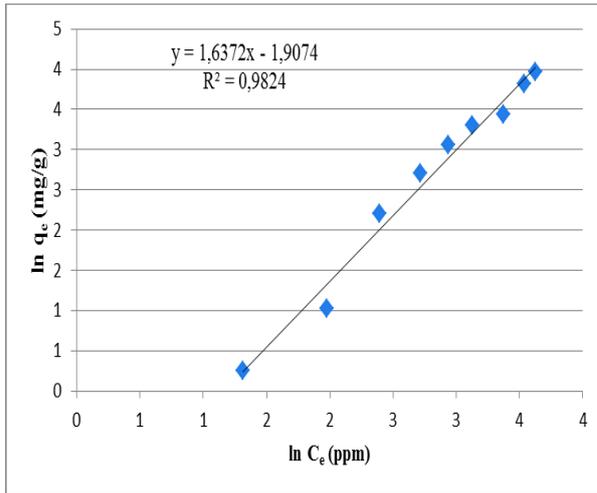


Figure IV.16 : Modèle linéaire de FREUNDLICH pour l'adsorption du BM sur les EOB

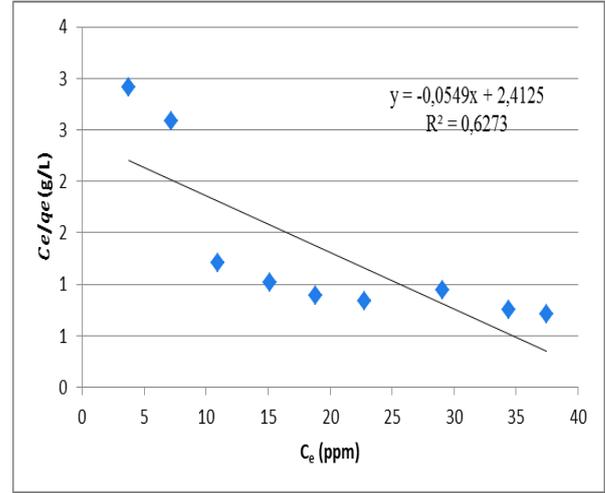


Figure IV.17 : Modèle linéaire de LANGMUIR pour l'adsorption du BM sur les EOB

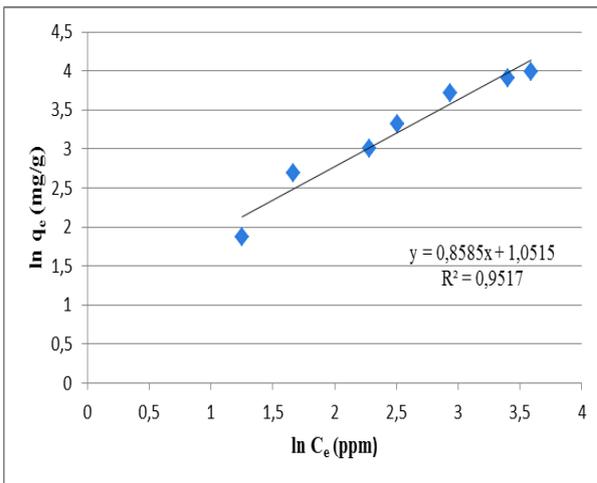


Figure IV.18 : Modèle linéaire de FREUNDLICH pour l'adsorption du BM sur les EOC

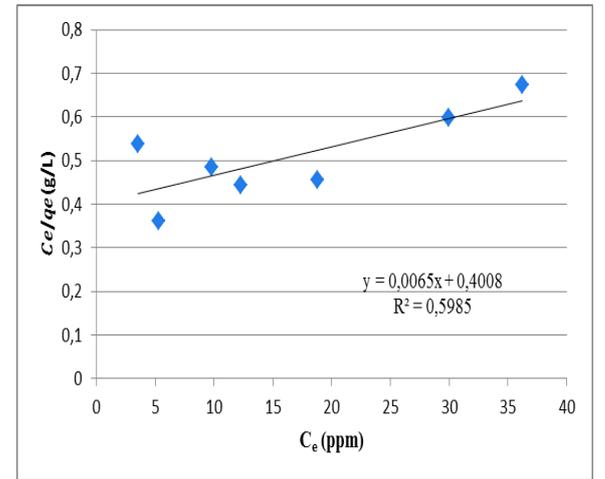


Figure IV.19 : Modèle linéaire de LANGMUIR pour l'adsorption du BM sur les EOC

Le tableau IV.5 regroupe les valeurs des paramètres de Langmuir et de Freundlich.

Tableau IV.5: Principaux paramètres caractérisant les deux modèles d'adsorption de l'OR II sur les matériaux utilisés

Matériau	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F (mg/g)	R^2
E0B	18,21	0,023	0,63	1,64	0,15	0,98
E0C	153,85	0,016	0,60	0,86	2,86	0,95

Nous constatons que le modèle de Freundlich est plus adéquat que celui de Langmuir pour décrire les résultats d'équilibre de l'adsorption du BM sur les deux matériaux dans tous les domaines de concentrations étudiées.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Comme mentionné auparavant dans la partie théorique : Pour une valeur de n inférieure à 1, l'adsorption est favorable et pour une valeur supérieure l'adsorption est défavorable. De ce fait on peut dire que les EOC ont une bonne affinité pour le colorant utilisé, où $n= 0,86$ et que les EOB ont une mauvaise affinité où $n= 1,64$.

Conclusion

A partir de la modélisation nous déduisons que :

- Les EOB et les EOC obéissent aux mêmes modèles qui sont : le modèle de pseudo second ordre pour la cinétique et le modèle de Freundlich pour l'isotherme.
- Les EOC ont une affinité pour le BM.

¹ KHALFAOUI A., (2012). Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Thèse de doctorat université Mentouri de Constantine, Algérie.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de notre travail, est de s'inscrire dans une démarche relative à la recherche des supports naturels applicables au traitement des eaux, en valorisant un déchet agricole largement disponible en Algérie « les écorces d'orange ». Pour éliminer le colorant bleu de méthylène, les écorces d'orange sont utilisées soit sous la forme brute soit sous la forme carbonisée.

En premier lieu, nous nous sommes principalement intéressés à l'étude de la texture poreuse et de la surface chimique des écorces. Une vue de l'ensemble des résultats obtenus par ces premières analyses montre que le traitement par carbonisation conserve la nature des groupements de surface, tandis qu'il modifie sensiblement la texture poreuse où la valeur de la surface spécifique s'accroît de $1,13\text{m}^2/\text{g}$ pour atteindre $10,57\text{m}^2/\text{g}$ après carbonisation.

Ensuite, nous avons étudié l'influence de divers paramètres liés, au colorant et au biosorbant sur la cinétique d'adsorption et adopté les paramètres optimaux pour éliminer le colorant. A la lumière des résultats, il apparaît que le rapport solide/liquide optimale pour les EOC est de l'ordre de 1g/L , que le temps d'équilibre optimal pour une concentration de 10ppm est d'environ 500min pour les deux matériaux, tandis que le rendement passe de simple au double dans le cas de les EOC. Il apparaît aussi que la concentration initiale a une influence sur la vitesse, sur la capacité d'adsorption, ainsi que sur le temps d'équilibre.

Enfin, nous avons modélisé les cinétiques et les isothermes de l'adsorption des EOC et EOB. Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle du pseudo deuxième ordre, et que les isothermes obéissent au modèle de Freundlich. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation qui sont proches de l'unité.

À travers les résultats obtenus, cette étude montre que les EOC ont plus d'affinité pour le BM que les EOB. Cela ouvre des perspectives intéressantes qui portent sur la nécessité de :

- Confirmer les résultats expérimentaux obtenus.
- Etudier l'influence de autres paramètres tel que l'effet de la température, l'effet de pH, l'effet de la vitesse d'agitation, l'effet de la variation de la granulométrie ainsi que l'effet de l'activation sur l'efficacité du processus d'adsorption.
- Etudier les propriétés physico-chimiques du colorant et montrer comment la structure chimique d'un colorant affecte sa capacité d'adsorption.