

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Valorisation d'un biodéchets comme biosorbant de colorants cationiques en solution aqueuse.

Yakoub LAIDANI et Sid Ali DOULACHE

Sous la direction de : Mme Faroudja MOHELLEBI

Professeur

Mme Saliha HADDOUM

Maitre de Conférences B

Présenté et soutenu publiquement le (07/07/2021)

Composition du Jury :

Président	Mr E-H BENYOUSSEF	Pr	ENP
Promotrices	Mme. F. MOHELLEBI	Pr	ENP
	Mme S. HADDOUM	MCB	ENP
Examinatrices	Mme S. SAHI	MCA	ENP
	Mme O. REBAS	MCB	ENP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

**Valorisation d'un biodéchet comme biosorbant de colorants
cationiques en solution aqueuse**

Yakoub LAIDANI et Sid Ali DOULACHE

Sous la direction de : Mme Faroudja MOHELLEBI

Professeur

Mme Saliha HADDOUM

Maitre de Conférences B

Présenté et soutenu publiquement le (07/07/2021)

Composition du Jury :

Président	Mr E-H BENYOUSSEF	Pr	ENP
Promotrices	Mme. F. MOHELLEBI	Pr	ENP
	Mme S. HADDOUM	MCB	ENP
Examinatrices	Mme S. SAHI	MCA	ENP
	Mme O. REBAS	MCB	ENP

ملخص: إعطاء قيمة للنفايات الحيوية كمتص حيوي للأصبغ الموجبة في محلول مائي.

الغرض من هذه الدراسة هو إعطاء قيمة للنفايات الزراعية-غذائية (قشور البطاطس) وهذا عن طريق استعمالها كمتص لمعالجة المياه المحملة بالأصبغ (أزرق الميثيلين وأحمر البيزاكريل). تم إجراء اختبارات الامتزاز في وضع مغلق من أجل دراسة تأثير عوامل مختلفة (وقت التلامس، التركيز الأولي للملون، كتلة المادة الماصة، درجة الحموضة الأولية للمحلول ودرجة الحرارة) على قدرة الامتصاص لهذه المادة الحيوية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الامتزاز سريع. يتم وصف حركيات الامتزاز بشكل أفضل من خلال نموذج شبه الدرجة الثانية. يعد الانتشار في مسام المادة الماصة الخطوة المقيدة للعملية. وأن الكمية الممتصة تعتمد على التركيز الأولي للملون وكتلة المادة الماصة. يتم تمثيل متساويات الامتزاز بشكل جيد بواسطة نموذج دوينين-رادوسكوفيتش (بالنسبة لأزرق الميثيلين) ولانغمير (بالنسبة لأحمر البيزاكريل). يفضل الامتزاز في وسط أساسي وعند درجة حرارة منخفضة. تكشف الدراسة الديناميكية الحرارية أن الظاهرة طاردة للحرارة و عفوية الامتزاز في ظل الظروف المعتبرة.

الكلمات الرئيسية: الامتزاز، قشور البطاطس، ملون، أزرق الميثيلين، أحمر بيزاكريل، معالجة المياه.

Abstract: Valorization of bio-waste as a biosorbent of cationic dyes in aqueous solution.

The purpose of this study is to valorize an agro-food waste (potato peelings) by its use as an adsorbent in the treatment of water loaded with dyes (Methylene Blue and Bezacryl Red). The adsorption experiments were carried out in batch mode in order to study the influence of various parameters (the contact time, the initial concentration of, the initial dye concentration, the adsorbent mass, the initial pH of the solution and the temperature) on the sorption capacity of this biomaterial. The results show that the kinetics are fast. The pseudo-second order model is the one which best represents the two adsorption kinetics. Diffusion into the pores of the adsorbent is the limiting step in the process and that the amount adsorbed depends on the dye initial concentration and the adsorbent mass. The adsorption isotherms are well represented by the Dubinin-Raduskevich model (case of Methylene Blue) and Langmuir (case of Bezacryl Red) model. Adsorption is favored in a basic environment and at low temperature. The thermodynamic study revealed the exothermicity of adsorption and its spontaneity.

Keywords: Adsorption, potato peelings, dyes, methylene blue, bezacryl red, water treatment.

Résumé : Valorisation d'un biodéchet comme biosorbant de colorants cationiques en solution aqueuse

Cette étude a pour but la valorisation d'un déchet agroalimentaire (épluchures de pomme de terre) par son utilisation en tant qu'adsorbant dans le traitement d'eaux chargées en colorants (Bleu de Méthylène et Rouge Bezacryl). Les essais d'adsorption, réalisés en mode batch, ont permis de cerner l'influence de plusieurs paramètres (le temps de contact, la concentration initiale en colorant, la masse d'adsorbant, le pH initial de la solution et la température) sur la capacité sorptionnelle de ce biomatériau. Les résultats obtenus montrent que les cinétiques sont rapides. Le modèle de pseudo-second ordre est celui qui représente au mieux les deux cinétiques d'adsorption. La diffusion dans les pores de l'adsorbant est l'étape limitante du processus. Il s'avère aussi que la quantité adsorbée dépend de la concentration initiale du colorant et de la masse d'adsorbant. Les isothermes d'adsorption sont bien représentées par le modèle de Dubinin-Raduskevich (cas du Bleu de Methylene) et de Langmuir (cas du Rouge Bezacryl). L'adsorption est favorisée en milieu basique et à basse température. L'étude thermodynamique a mis en relief l'exothermicité et la spontanéité de l'adsorption dans les conditions considérées.

Mots clés : Adsorption, épluchures de pomme de terre, colorant, Bleu de Méthylène, Rouge Bézacryle, traitement des eaux.

Remerciements

En premier lieu, nous remercions Dieu tout puissant et miséricordieux de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience pour achever ce modeste travail.

Ce Projet de Fin d'Etudes a été réalisé au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction du Pre F. Mohellebi et du Dre S. Haddoum.

Nos plus chaleureux remerciements vont tout d'abord à nos encadreurs, Pre F. Mohellebi et Dre S. Haddoum pour l'encadrement efficace, leur aide, leurs conseils et la confiance qu'elles nous ont accordée, leurs critiques judicieuses, leur attention inlassable et leur disponibilité. Sans elles, ce travail ne serait pas ce qu'il est. Qu'elles trouvent ici l'expression de notre profond respect et de notre sincère gratitude.

Nos remerciements s'adressent également au Pr E.H. Benyoussef pour l'honneur qu'il nous fait de présider le jury, au Dre S. SAHI et au Dre O. REBAS pour avoir accepté d'examiner et juger notre travail.

Nos remerciements s'adressent aussi à notre Ingénieure du Département Génie Chimique Melle R. BENOUGHLIS pour sa disponibilité et pour avoir mis à notre disposition le matériel nécessaire pour mener à bien notre travail.

Nos sincères remerciements s'adressent à tous les enseignants du département de Génie Chimique qui se sont armés de patience et de pédagogie et surtout de beaucoup de compétences et de dévouement pour notre formation d'ingénieur. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous remercions toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la concrétisation de ce projet. Merci pour vos précieux conseils et votre soutien.

Un grand merci à nos chers parents qui sans eux nous n'aurions pas pu atteindre cette réussite, à nos proches, nos amis qui nous ont encouragés, aidés et soutenus.

Dédicaces

À mes chers parents

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction et mon bien-être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagnera toujours. Merci à vous deux encore mille fois. Que Dieu le plus puissant vous garde et vous procure santé, bonheur et longue vie.

A mes chères sœurs

A mes sœurs les plus chères Manar et Doua qui donnent des couleurs à ma vie, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde,

A ma Grand-Mère, ma chère « Hmama »

A toute la famille LAIDANI et RAHOUANI

A mon binôme Sid Ali.

Merci pour ta compréhension, pour ton dévouement et ta qualité de travail,

À mes amis de toujours

A tous mes enseignants du Département Génie Chimique à qui j'exprime ma reconnaissance et ma gratitude,

YAKOUB

Dédicaces

Je dédie ce projet :

A ma chère mère,

A mon cher père,

Qui n'ont jamais cessé de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A mes frères, Sofiane et Younes

A ma chère sœur et son mari,

Pour leurs soutiens moraux et leurs conseils précieux tout au long de mes études.

A mes oncles, à mes tantes, à leurs époux et à leurs épouses,

A mes cousins et à mes cousines,

Veillez trouver, dans ce travail, l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère. Je vous souhaite à tous bonheur, santé et prospérité.

A mon chère binôme, Yakoub,

Merci pour ta compréhension, pour ton dévouement et ta qualité de travail.

A mes chères ami(e)s, Houssam, Lakhdar, Omar, Amina, Soria, Chahrazed

Pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.

A toute ma famille,

A tous mes autres ami(e)s,

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

Sid Ali.

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des symboles et abréviations

Introduction générale..... 18

Partie 1 : Synthèse bibliographique

Chapitre 1 : Les colorants

1.1 Introduction	22
1.2 Définition	22
1.3 Nature des colorants.....	23
1.3.1 Les colorants naturels	23
a. Les colorants à mordant	23
b. Les colorants de cuve.....	23
1.3.2 Les colorants synthétiques	23
a. Structure chimique des colorants.....	24
1.4 Classification des colorants	25
1.4.1 Classification chimique.....	25
1.4.2 Classification tinctoriale.....	27
1.5. Nomenclature des colorants	29
1.6 Toxicité des colorants	29
1.7 Méthodes de traitement des eaux polluées par les colorants	30
1.7.1 Les méthodes physico-chimiques.....	31
a. La filtration sur membrane	32
b. La coagulation – floculation.....	32
c. La flottation	32
d. L'adsorption.....	32
1.7.2 Les méthodes chimiques	33
a. Réactif de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}).....	33
b. L'ozonation (O_3)	33
c. La peroxonation (O_3/H_2O_2)	34
d. La photolyse de peroxyde d'hydrogène (UV- H_2O_2)	34

e. La photocatalyse de peroxyde d'hydrogène (TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂)	34
1.8 Conclusion.....	35
Chapitre 2 : Les biosorbants	
2.1 Introduction	37
2.2 Définition de la biosorption.....	37
2.3 Les biosorbants.....	38
2.4 Critères de sélection des biosorbants	39
2.5 Propriétés chimiques des biosorbants	40
2.5.1 Composition élémentaire	41
2.5.2 Chimie de surface.....	41
2.6 Quelques utilisations des biosorbants	42
2.7 Conclusion.....	43
Chapitre 3 : L'adsorption	
3.1 Introduction	45
3.2 Définition	45
3.3 Types d'adsorption	45
3.3.1 Adsorption physique ou physisorption	45
3.3.2 Adsorption chimique ou chimisorption	46
3.4 Mécanisme d'adsorption.....	46
3.5 Paramètres influençant l'adsorption	47
3.5.1 Propriétés de l'adsorbant	47
a. La porosité	48
b. La surface spécifique.....	48
c. La distribution granulométrique.....	48
d. La chaleur isostérique.....	48
e. Les propriétés thermo physiques.....	48
3.5.2 Propriétés de l'adsorbat.....	49
3.5.3 Caractéristiques du milieu	49
a. La température	49
b. Le pH.....	49
c. La concentration.....	49
3.6 Isothermes d'adsorption.....	49

Table des matières

3.6.1 Définition.....	49
3.6.2 Classification des isothermes d'adsorption	50
3.6.3 Modélisation des isothermes d'adsorption	51
a. Modèle de Langmuir (1918)	51
b. Modèle de Freundlich (1926)	52
c. Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) (1938).....	52
d. Modèle de Dubinin-Raduskevich.....	53
3.7 Cinétique d'adsorption.....	54
3.7.1 Modèles d'adsorption réactionnelle.....	54
a. Modèle de pseudo premier ordre.....	54
b. Modèle de pseudo second ordre (Ho et Mckay, 1998).....	54
3.7.2 Modèles de diffusion.....	55
a. Modèle de diffusion externe	55
b. Modèle de diffusion interne.....	56
Partie 2 : Résultats expérimentaux	
Chapitre 4 : Préparation et caractérisation des épiluchures de pomme de terre	
4 Préparation des épiluchures de pomme de terre.....	60
4.1 Origine des épiluchures de pomme de terre	60
4.2 Préparation des épiluchures de pomme de terre	60
a. Le lavage.....	60
b. Le séchage.....	61
c. Le broyage.....	61
d. Le tamisage	62
4.3 Caractérisation physicochimique des épiluchures de pomme de terre.....	62
4.3.1 Détermination du taux d'humidité.....	62
4.3.2 Détermination de la porosité.....	63
4.3.3 Détermination de la masse volumique apparente.....	63
4.3.4 Détermination de la masse volumique réelle	64
4.3.5 Détermination du pH d'équilibre.....	64
4.3.6 Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{pzc}).....	65
4.3.7 Détermination de la surface spécifique	66
a. Description de la méthode d'analyse.....	66

Table des matières

Chapitre 5 : Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épluchures de pommes de terre

5.1 Introduction	69
5.2 Adsorption des colorants sur les épluchures de pomme de terre	69
5.2.1 Etablissement des courbes d'étalonnage	69
5.2.2 Essais d'adsorption des colorants	70
a. Cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épluchures de pomme de terre	71
a.1 Le Bleu de Méthylène	71
a.2 Le Rouge Bezacryl.....	71
a.3 Détermination du temps d'équilibre	72
a.3.1 Modélisation des cinétiques d'adsorption	75
a.3.2 Modélisation de la diffusion	76
b. Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption des colorants	79
c. Etablissement des isothermes d'adsorption du BM et du RB	81
d. Effet de la température.....	85
e. Étude de l'influence du pH.....	88
5.3 Conclusion.....	90
Conclusion générale.....	92
Références bibliographiques	94

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante (Christie, 2001).	25
Tableau 1.2	Classification tinctoriale des colorants synthétiques (Hunger, 2003).	28
Tableau 1.3	Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants (Azbar et al., 2004).	30
Tableau 2.1	Principaux constituants de la fraction pariétale de quelques biosorbants.	38
Tableau 2.2	Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs.	39
Tableau 2.3	Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels.	41
Tableau 2.4	Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol/g).	42
Tableau 2.5	Adsorption des colorants sur les déchets agricoles/industriels.	43
Tableau 3.1	Résumé des propriétés de la physisorption et de la chimisorption (Barrow, 1996).	46
Tableau 3.2	Principales caractéristiques physiques des adsorbants.	47
Tableau 4.1	Composition chimique des épluchures de pomme de terre (Arapoglou et al., 2010).	60
Tableau 5.1	Longueurs d'onde d'absorption maximale des colorants utilisés.	69
Tableau 5.2	Caractéristiques physicochimiques du Bleu de Méthylène.	72
Tableau 5.3	Caractéristiques physicochimiques du Rouge Bezacryl.	72
Tableau 5.4	Conditions opératoires d'adsorption des colorants sur les épluchures de pomme de terre.	73
Tableau 5.5	Quantités adsorbées et taux d'élimination des polluants à l'équilibre.	74
Tableau 5.6	Paramètres cinétiques des modèles appliqués.	76
Tableau 5.7	Valeurs des coefficients de transfert de matière externe et interne.	79
Tableau 5.8	Conditions opératoires adoptées.	80
Tableau 5.9	Conditions opératoires choisies.	81
Tableau 5.10	Paramètres des isothermes de Dubinin-Radushkevich et de Freundlich (Cas du BM).	84
Tableau 5.11	Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich (Cas du RB).	84
Tableau 5.12	Conditions opératoires appliquées.	85
Tableau 5.13	Influence de la température sur la quantité adsorbée (Q_e) et sur le taux d'élimination (E(%)): Cas du BM.	86

Liste des tableaux

Tableau 5.14	Influence de la température sur la quantité adsorbée (Q_e) et sur le taux d'élimination (E(%)): Cas du RB.	86
Tableau 5.15	Paramètres thermodynamiques d'adsorption du BM et du RB sur les épluchures de pomme de terre.	88
Tableau 5.16	Conditions opératoires appliquées.	88
Tableau 5.17	Comparaison entre le pH d'équilibre et le pH au point de charge nulle.	90

Liste des figures

Figure 1.1	Exemple de structure chimique d'un colorant azoïque.	25
Figure 1.2	Exemple de structure chimique d'un colorant anthraquinonique.	27
Figure 1.3	Exemple de structure chimique d'un colorant indigoïde.	26
Figure 1.4	Structure chimique de la fluorescéine.	26
Figure 1.5	Structure chimique d'un colorant phtalocyanine.	26
Figure 1.6	Structure chimique d'un colorant nitré.	27
Figure 1.7	Présentation d'un procédé d'ennoblissement textile (Hao et al. 2000).	31
Figure 3.1	Les quatre étapes de l'adsorption.	46
Figure 3.2	Classification BDDT des isothermes selon Brunauer et al. (1940).	50
Figure 4.1	Les épluchures de pomme de terre après lavage.	61
Figure 4.2	Les épluchures de pomme de terre après séchage.	61
Figure 4.3	Les épluchures de pomme de terre broyées.	62
Figure 4.4	Poudre d'épluchures de pomme de terre après tamisage ($d_p=100\mu\text{m}$).	62
Figure 4.5	pH au point de charge nulle des épluchures de pomme de terre.	65
Figure 4.6	Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène.	67
Figure 5.1	Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène,	70
Figure 5.2	Courbe d'étalonnage du Rouge Bezacryl.	70
Figure 5.3	Dispositif expérimental utilisé en adsorption en mode batch.	71
Figure 5.4	Cinétique d'adsorption des colorants sur les épluchures de pomme de terre ($C_0=10\text{ mg/L}$; $m=0,5\text{g}$; $V=100\text{ mL}$; $T=14 \pm 1^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	74
Figure 5.5	Modélisation de la cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène sur les épluchures de pomme de terre ($C_0=10\text{ mg/L}$; $m=0,5\text{g}$; $V=100\text{ mL}$; $T=14 \pm 1^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	75
Figure 5.6	Modélisation de la cinétique d'adsorption de Rouge Bézacryl sur les épluchures de pomme de terre ($C_0=10\text{ mg/L}$; $m=0,5\text{g}$; $V=100\text{ mL}$; $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	76
Figure 5.7	Application du modèle de diffusion interne à la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les épluchures de pomme de terre ($C_0 = 10\text{ mg/L}$).	77
Figure 5.8	Application du modèle de diffusion externe à la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les épluchures de pomme de terre ($C_0 = 10\text{ mg/L}$).	78
Figure 5.9	Application du modèle de diffusion interne à la cinétique d'adsorption du Rouge Bezacryl sur les épluchures de pomme de terre ($C_0 = 10\text{ mg/L}$).	78
Figure 5.10	Application du modèle de diffusion externe à la cinétique d'adsorption du Rouge Bezacryl sur les épluchures de pomme de terre ($C_0 = 10\text{ mg/L}$).	79

Liste des figures

Figure 5.11	Influence de la masse d'adsorbant sur le taux d'élimination ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$; temps de contact = 120 min ; $V=100\text{mL}$; $T=14\pm 1^\circ\text{C}$; $W=500\text{tr/min}$).	80
Figure 5.12	Isotherme d'adsorption du BM sur les épluchures de pomme de terre ($m_{\text{adsorbant}}=0,5\text{g}$; temps de contact= 120min ; $V=100 \text{ mL}$; $T=14\pm 1^\circ\text{C}$; $w=500 \text{ tr/min}$).	82
Figure 5.13	Isotherme d'adsorption du RB sur les épluchures de pomme de terre ($m_{\text{adsorbant}}=0,5\text{g}$; temps de contact= 120min ; $V=100 \text{ mL}$; $T=14\pm 1^\circ\text{C}$; $w=500 \text{ tr/min}$).	82
Figure 5.14	Modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM sur les épluchures de pomme de terre ($m_{\text{adsorbant}}=0,5\text{g}$; temps de contact= 120min ; $V=100 \text{ mL}$; $T=14\pm 1^\circ\text{C}$; $w=500 \text{ tr/min}$).	83
Figure 5.15	Modélisation de l'isotherme d'adsorption du RB sur les épluchures de pomme de terre ($m_{\text{adsorbant}}=0,5\text{g}$; temps de contact= 120min ; $V=100 \text{ mL}$; $T=14\pm 1^\circ\text{C}$; $w=500 \text{ tr/min}$).	83
Figure 5.16	Influence de la température sur l'adsorption du BM sur les épluchures de pomme de terre ($m_{\text{adsorbant}}=0,5\text{g}$; $C_0=10\text{mg/L}$; Temps de contact = 120 min ; $w = 500 \text{ tr/min}$; $V=100 \text{ mL}$).	87
Figure 5.17	Influence de la température sur l'adsorption du RB sur les épluchures de pomme de terre ($m_{\text{adsorbant}}=0,5\text{g}$; $C_0=10\text{mg/L}$; Temps de contact = 120 min ; $w = 500 \text{ tr/min}$; $V=100 \text{ mL}$).	87
Figure 5.18	Influence du pH sur l'adsorption du BM sur les épluchures de pomme de terre ($m_{\text{adsorbant}}=0,5\text{g}$; $C_0=10\text{mg/L}$; Temps de contact = 120 min ; $w = 500 \text{ tr/min}$; $V=100 \text{ mL}$).	89
Figure 5.19	Influence du pH sur l'adsorption du RB sur les épluchures de pomme de terre ($m_{\text{adsorbant}}=0,5\text{g}$; $C_0=10\text{mg/L}$; Temps de contact = 120 min ; $w = 500 \text{ tr/min}$; $V=100 \text{ mL}$).	89

Symboles

Symbole	Signification	Unité
A	Absorbance	/
b	Constante de BET	/
C ₀	Concentration in initiale de la solution au temps t.	mg/L
C _e	Concentration de l'adsorbat à l'équilibre.	mg/L
C _t	Concentration de la solution à l'instant t.	mg/L
C _{st}	Concentration du soluté à l'interface liquide-solide	mg/L
DBO ₅	Demande biochimique en oxygène sur 5 essais	mg/L
DCO	Demande chimique en oxygène	mg/L
d _p	Diamètre de la particule de l'adsorbant.	m
H	Taux d'humidité.	%
k _L	Constante Langmuir.	L/mg
k _F	Constante de Freundlich	mg ^(1-1/n) L ^{1/n} /g.
K _e	Coefficient de transfert de matière externe	m/s
k ₁	Constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre.	l/min
k ₂	Constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption de pseudo second ordre.	g/mg.min
K _d	Coefficient de distribution de l'adsorption.	/
K _i	Coefficient de transfert de matière intra-particule	m ² /s
m	Masse de l'adsorbant.	g
m _f	Masse de l'adsorbant après séchage.	g
m _i	Masse de l'adsorbant avant séchage.	g
m _M	Masse de méthanol ajouté dans le pycnomètre	g
Q _{BM}	Quantité maximale en Bleu de Méthylène adsorbé	mole/g
Q _e	Quantité adsorbée à l'équilibre.	mg/g
Q _m	Quantité maximale adsorbée nécessaire pour former la monocouche	mg/g
Q _t	Quantité adsorbée à l'instant t.	mg/g
R	Constante des gaz parfaits	J/mole.K
r _p	Rayon de la particule d'adsorbant	m
S _{BM}	Surface occupée par une molécule de Bleu de Méthylène	m ² /g
T	Température	K
V	Volume de la solution	L
V ₀	Volume du pycnomètre	mL
V ₂	Volume de méthanol versé	mL

Symboles

V_1	Volume apparent de l'échantillon	mL
V_M	Volume de méthanol ajouté dans le pycnomètre	cm ³
ΔH°	Variation de l'enthalpie standard d'adsorption.	J/mole
ΔG°	Variation de l'énergie libre.	J/mole
ΔS°	Variation de l'entropie standard d'adsorption.	J/mole/K
ε	Porosité.	%
β_i	Coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire	mg/g.min ^{1/2}
λ_{\max}	Longueur d'onde maximale.	nm
ρ_{app}	Masse volumique apparente	g/cm ³
ρ_M	Masse volumique du méthanol ajouté dans le pycnomètre	g/cm ³
$\rho_{réelle}$	Masse volumique réelle	g/cm ³

Abréviations

Abréviation	Signification
AATCC	American Association of Textile Chemists and Colourists
AOP	Procédé d'Oxydation Avancée
B.D.D.T	Brunauer, Deming, Deming et Teller.
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BM	Bleu de Méthylène
CAG	Charbon actif en grains
CAP	Charbon actif en poudre
CSTEE	Comité Scientifique de la toxicité, de l'Ecotoxicité et de l'Environnement
ESA	Electrothermal Swing Adsorption
FDA	Food and Drug Administration
FET	Fédération de l'Ennoblement Textile
IUPAC	International Union of pure and Applied Chemistry
PED	Pays En Développement
pH _{zpc}	pH au point de charge nulle.
RB	Rouge Bezacryl
SDC	Society of Dyers and Colourists
TSA	Température Swing Adsorption

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement, tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau. Cette dernière n'est donc pas uniquement espace vital, vecteur énergétique ou moyen de transport mais également un élément essentiel pour tout genre de production. Au cours de l'histoire, la disponibilité globale de l'eau est restée plus ou moins constante. Il y a 2000ans, 200 à 300 millions d'habitants sur terre utilisaient les ressources disponibles. Aujourd'hui, plus de 6,5 milliards d'êtres humains doivent se contenter de la même quantité d'eau. C'est pourquoi, cette matière première qu'est l'eau, pendant longtemps librement disponible dans de nombreuses parties de la terre, est aujourd'hui sérieusement menacée. Avec le développement industriel et la croissance démographique, la nature et les êtres vivants subissent de plus en plus les conséquences de la pollution. Cette pollution de l'eau, qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec traitement de niveau insuffisant.

L'industrie textile consomme de grandes quantités d'eaux. Environ, 200 litres d'eau sont consommés pour chaque kilogramme de textile (Espantaleon et al., 2003). Dans beaucoup de pays où les ressources en eau sont en baisse (cas de l'Algérie), cette grande consommation d'eau est devenue intolérable. De surcroit, l'industrie textile génère d'énormes quantités de rejets liquides très polluants qui menacent notre environnement de plus en plus fragilisé par l'industrialisation. Ces rejets font partie des eaux usées les plus mal traitées et sont caractérisées par de forte variation de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène (DCO), de fortes demandes biochimiques en oxygène (DBO₅) ainsi que par une bio toxicité envers les bactéries (Walker et Weatherley, 2001). Les eaux de rejets textiles se caractérisent aussi par un niveau élevé de coloration due à la présence de colorants résiduels qui ne se sont pas fixés sur les fibres textiles durant le procédé de teinture. Etant difficilement dégradables, ils risquent alors de s'accumuler dans l'environnement où ils constituent une toxicité non négligeable vis à vis des organismes vivants d'où la nécessité de mettre au point des procédés de dépollution spécifiques afin de protéger notre écosystème. Le traitement de ce type d'effluents peut prendre différentes formes : processus physiques, thermiques, chimiques ou biologiques. Cependant, la rétention des colorants est incomplète, la qualité des eaux alors obtenues ne permet pas leur réutilisation ou leur renvoi dans le milieu récepteur. Par conséquent, le traitement doit intégrer une étape d'élimination quasi totale de la couleur. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Elle est facilement applicable et surtout rentable en terme de rapport performance/cout (Robinson et al., 2001).

Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé pour éliminer les colorants des eaux usées à cause de son excellente capacité d'adsorption (Nassar et El -Geundi, 1991). Cependant, bien qu'il soit efficace, il reste très onéreux. Cela limite donc son utilisation dans les pays en voie de développement. C'est pour pallier ce type de problème que nous avons orienté notre recherche vers l'utilisation de matériaux efficaces, plus disponibles et moins coûteux : les déchets de l'industrie agroalimentaire. Dans le cas de cette présente étude et dans un souci profond de valorisation et de gestion des déchets ménagers, nous avons choisi de tester la capacité de sorption des épluchures de pomme de terre vis à vis de deux colorants que sont le Bleu de Méthylène (BM) qui joue aussi le rôle de médicament et le Rouge Bezacryl (RB).

Ce travail est structuré en deux parties essentielles :

Une première partie qui consiste en une revue bibliographique donnant un aperçu sur :

- les colorants et plus particulièrement les colorants textiles, leur classification, leurs aspects toxicologiques et leurs impacts sur l'environnement. Les techniques de décoloration des rejets textiles ont été également abordées,
- les biosorbants. Nous avons essayé de donner quelques notions sur la synthèse et propriétés des différentes familles de biosorbants,
- les aspects théoriques de l'adsorption.

Une deuxième partie essentiellement expérimentale qui traite de :

- la préparation et de la caractérisation des épluchures de pomme de terre,
- l'adsorption, proprement dite, des deux colorants pris individuellement sur les épluchures de pomme de terre par l'étude de l'influence de plusieurs paramètres (temps de contact, concentration initiale de l'adsorbat, masse de l'adsorbant, pH et température) sur la capacité sorptionnelle de ce biomatériau.

Partie 1 :
Synthèse bibliographique

Chapitre 1:

Les colorants

Chapitre 1: Les colorants

1.1 Introduction

L'industrie textile rejette dans l'environnement une quantité considérable d'eau, d'une composition chimique très complexe ; elle est considérée par conséquent, parmi les secteurs industriels contemporains les plus polluants (Reid, 1996). En effet, la composition chimique des effluents issus d'une unité de fabrication textile change rapidement en fonction de la demande du consommateur et de ses préférences et suivant les restrictions imposées par les législations concernant les effluents textiles et les biens du consommateur (Cooper, 1992).

Depuis l'importante découverte survenue en 1856, par le jeune chimiste anglais du nom de William Henry Perkin, qui réalisa la synthèse du premier colorant synthétique et qui devint célèbre sous l'appellation de mauve, la synthèse des colorants industriels a connu une ampleur très remarquable. En effet, la production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 50 % représentent des colorants azoïques. L'industrie textile représente environ 70 % de l'utilisation des colorants dont 10 à 15 % sont rejetées dans les effluents, au cours des différentes étapes d'application et de confection (Cooper, 1995; Robinson et al., 2001 ; Bauer et al., 2001).

Actuellement, les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large, de composés chimiques organiques rencontrés dans, pratiquement, toutes les sphères de notre vie quotidienne. Ils sont plus populaires que les colorants naturels, car les premiers ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance.

1.2 Définition

Les colorants sont apparus, il y a plus de 4000 ans, afin de teindre des pièces d'art confectionnées à cette époque. Jusqu'à 1850, les colorants sont obtenus à partir d'éléments naturels tels que les extraits de plantes, de fruits, de mûres, de fleurs, de racines ou d'animaux (Capon et al., 1993).

Un colorant est une substance colorée, naturelle ou synthétique, qui interagit avec le milieu dans le quel elle est introduite et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Les colorants sont utilisés pour donner une coloration durable à une matière ou pour colorer certains aliments. Ils possèdent deux propriétés spécifiques : la couleur et l'aptitude à être fixés sur des supports solides tels que le textile, par des techniques de teinture ou d'impression. Les colorants sont largement utilisés dans plusieurs domaines industriels : on les utilise pour colorer les peintures, les plastiques, le textile (Gupta et al., 1992 ; Sokolowska-Gajda et al., 1996), le papier (Ivanov et al., 1996), le cuir (Tunay et al., 1999), les semences, le ciment, les enduits, le bois, etc.. On les utilise également dans l'industrie alimentaire (Slampova et al., 2001).

1.3 Nature des colorants

On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique.

1.3.1 Les colorants naturels

Les colorants naturels sont extraits des éléments naturels par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants naturels a beaucoup diminué. On ne les utilise plus dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent en revanche, très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques.

Parmi l'ensemble de ces colorants naturels, on distingue deux catégories : les colorants à mordant et les colorants de cuve.

a. Les colorants à mordant

Ils se caractérisent par la présence, dans leur molécule, de groupes hydroxyles, souvent en position voisine des groupes cétoniques, ce qui permet de former des complexes insolubles avec des sels métalliques (le mordant) d'aluminium, de fer, d'étain, de zinc et de chrome. Le complexe insoluble colorant-mordant se développe à l'intérieur de la fibre, ce qui conduit à une teinture solide. La gaude, la garance, le kermès et la cochenille figurent dans cette catégorie (Benaïssa, 2011).

b. Les colorants de cuve

Ces colorants sont insolubles dans l'eau. Pour les dissoudre, il faut procéder à une réduction du colorant dans une solution alcaline : la cuve. L'indigo et la pourpre sont des colorants de cuve.

1.3.2 Les colorants synthétiques

Ce sont des composés synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène, et anthracène).

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIXe siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. La mauvéine, colorant de synthèse, découverte par hasard par William Henry Perkin en 1856, a été obtenue à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium. Elle a permis de teindre la soie en violet. Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860. Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible. Mais c'est à l'industrie allemande (Badische Anilin und Soda Fabrick : BASF) que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants.

Chapitre 1: Les colorants

a. Structure chimique des colorants

Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes (Ben Mansour et al.,2011).

La structure chimique joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est constituée de trois parties c'est-à-dire d'un chromophore, d'un auxochrome et d'un groupe solubilisant.

a.1 Le groupement chromophore

Il permet une absorption importante de la lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Il représente, par conséquent, la portion responsable de la couleur du composé. Pour les colorants organiques, les trois chromophores les plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'antraquinone (tableau 1.1).

a.2 Le groupement auxochrome

Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible, est dû, dans la molécule de colorant, à la présence de groupements auxochromes couplés aux groupements chromophores. L'auxochrome est donc la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support (tableau 1.1).

Si la fréquence d'absorption est diminuée, l'effet est dit bathochrome. L'absorption se déplace alors vers les grandes longueurs d'onde (vers l'Infra-rouge). Cependant, l'effet est dit hypsochrome, si la fréquence d'absorption est augmentée et l'absorption se déplace alors vers les petites longueurs d'onde (vers l'Ultra-Violet). L'association, dans une molécule de colorant organique, entre des chromophores et des auxochromes donne un chromogène.

a.3 Le groupe solubilisant

Il améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être appliqué en milieu aqueux.

Chapitre 1: Les colorants

Tableau 1.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante (Christie, 2001).

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

1.4 Classification des colorants

Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine (Seyewetz et Sisley, 1896); d'autres, les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) (Venkataraman, 1977). Les noms commerciaux rappellent les nuances, leur emploi principal ou le nom de leur inventeur. Les chiffres et les lettres qui suivent parfois le nom précisent la nuance ou certaines propriétés comme la résistance à la lumière ou à divers agents.

1.4.1 Classification chimique

La classification des colorants, selon leur structure chimique, repose sur la nature du groupe chromophore (tableau 1.1).

- Les colorants azoïques : Les azo-composés constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de la moitié des colorants préparés dans le monde. Ils sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N = N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique) (figure 1.1). Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo (-N = N-).

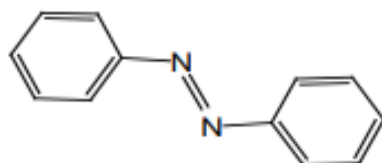


Figure 1.1: Exemple de structure chimique d'un colorant azoïque.

Chapitre 1: Les colorants

- Les colorants anthraquinoniques sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'antracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino (figure 1.2).

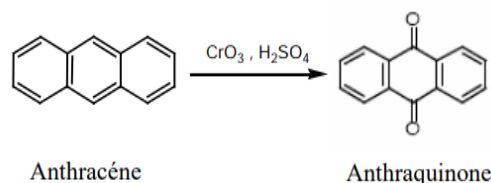


Figure 1.2: Exemple de structure chimique d'un colorant anthraquinonique.

- Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent (figure 1.3). Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

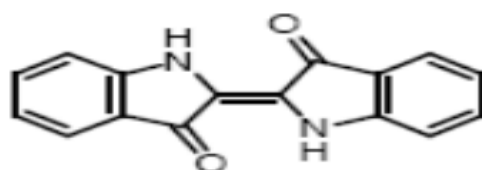


Figure 1.3: Exemple de structure chimique d'un colorant indigoïde.

- Les colorants xanthènes, dont le composé le plus connu est la fluorescéine (figure 1.4), sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leurs usages sont bien établis comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc.

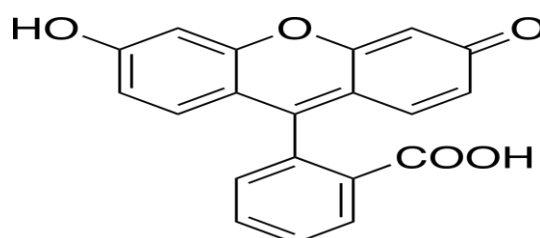


Figure 1.4: Structure chimique de la fluorescéine.

- Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre (figure 1.5). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

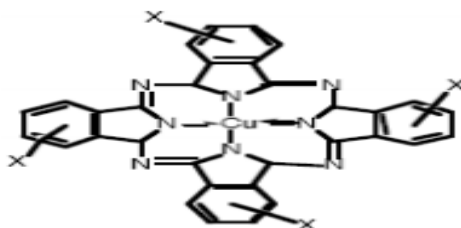


Figure 1.5: Structure chimique d'un colorant phtalocyanine.

• Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés), figure 1.6.

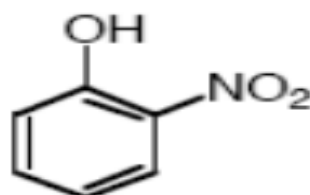


Figure 1.6: Structure chimique d'un colorant nitré.

1.4.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du types ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (Ben Mansour et al.,2011), tableau 1.2.

Chapitre 1: Les colorants

Tableau 1.2: Classification tinctoriale des colorants synthétiques (Hunger, 2003).

Les colorants acides ou anioniques	Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. Leur solubilité dans l'eau est due à la présence au sein de leur molécule de groupes sulfonates ou carboxylates. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.
Les colorants basiques ou cationiques	Ce sont des sels aminés organiques, utilisés dans la teinture de la laine et de la soie. Ils possèdent une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.
Les colorants directs	Solubles dans l'eau, ils couvrent une large gamme de nuance et sont facilement applicables. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.
Les colorants de cuve	Ils sont insolubles dans l'eau et ils doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des vêtements jean .
Les colorants au soufre	Ces colorants sont insolubles dans l'eau et sont utilisés pour une teinture foncée de coton.
Les colorants réactifs	Ils sont solubles dans l'eau et sont utilisés pour la teinture du coton, de la laine et des polyamides. Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres.
Les colorants développés ou azoïques insolubles	Ils sont utilisés dans les teintures vives pour l'impression de fibres cellulosiques. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.
Les colorants dispersés	Ils sont très peu solubles dans l'eau, diffusables dans les fibres synthétiques et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.
Les colorants à mordants	Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

Chapitre 1: Les colorants

1.5 Nomenclature des colorants

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques. D'une part, ce ne sont généralement pas des produits purs et d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la constitution exacte. Cela a conduit à l'attribution, aux premiers colorants connus, des noms de plantes (la mauvéine, la fuschine, la garance, etc.) puis des noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon leur constitution chimique (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = rouge ; J, Y ou G = jaune ; B = bleu ; 2B = plus bleu, etc.) ou une qualité (L = solide à la lumière). Afin d'y mettre un peu d'ordre, les associations britannique Society of Dyers and Colourists (S.D.C) et américaine American Association of Textile Chemists and Colourists (A.A.T.C.C) ont édité le Colour Index, en trois éditions (1971, révisé en 1976 puis en 1982), dénombrant près de huit mille colorants synthétiques chimiquement différents et plus de quarante mille dénominations commerciales. Cet ouvrage tient lieu de référence en la matière. Les colorants y sont classés selon leur structure chimique, leur usage (mode d'application, nuance) et leur désignation commerciale. Chaque colorant possède deux numéros de référence : le premier a trait la classification tinctoriale, le second caractérisant la constitution chimique. On notera que sous la référence tinctoriale sont répertoriés tous les noms commerciaux sous lesquels un colorant peut être vendu (Hunger, 2003).

1.6 Toxicité des colorants

L'industrie textile rejette dans les cours d'eau, lors des divers processus de fabrication textile, une proportion importante de colorants (10 à 15 %), Papié et al., (2004). Au cours des différentes étapes de teinture, une bonne quantité de colorants est perdue, par manque d'affinité avec les surfaces à teindre (tableau 1.3). Ceci représente une source de pollution esthétique (apparition d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales) et induit des phénomènes d'eutrophisation et de perturbation du milieu aquatique (Karkmaz et al., 2004).

Les colorants azoïques, par exemple, sont suspectés en outre d'être cancérigènes et mutagènes. En effet, la toxicité des azoïques due à l'exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques

Chapitre 1: Les colorants

(Rehn, 1895). Depuis, les travaux effectués sur ces colorants azoïques ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal (Brown et Devito, 1993).

Le comité scientifique de la toxicité, de l'écotoxicité et de l'environnement (CSTEE), a confirmé que les risques cancérigènes présentés par les articles en tissu et en cuir teints au moyen de certains colorants azoïques sont préoccupants. Par conséquent, pour protéger la santé humaine, l'emploi des colorants azoïques dangereux (en concentrations détectables, c'est-à-dire supérieures à 30 ppm) ainsi que la mise sur le marché de certains articles teints au moyen de ces colorants devraient être interdits.

En ce qui concerne les colorants alimentaires, qui ne font pas l'objet de notre étude, certains sont connus par leur activité génotoxique et cancérigènes, surtout s'ils sont consommés en excès, en l'occurrence, la Tartrazine (E102) dont le taux de consommation par individu a été fixé par l'Organisation FDA (The Food and Drug Administration) à 50 mg/kg. En ce qui concerne l'Amaranth (E123), colorant alimentaire utilisé depuis 1908, son utilisation a été limitée (particulièrement aux USA) depuis la publication de l'étude russe, en 1970, qui a révélé le caractère cancérigène et embryotoxique de ce colorant (Pérez-Urquiza et Beltran, 2000). Malheureusement, ce colorant est toujours utilisé dans certains pays tels que la France (en textile pour colorer la laine et la soie, en photographie, comme colorant alimentaire pour le caviar et les bonbons), Capon et al., 1993.

Tableau 1.3 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants (Azbar et al., 2004).

Classe de colorant utilisée	Fixation (%)	Fibre
Acide	80-93	Laine- Nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De Cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Disperse	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufre	60-70	Cellulose

1.7 Méthodes de traitement des eaux polluées par les colorants

Le secteur textile fait partie des branches d'activités générant la moitié des flux industriels de pollution. La plus grande part des effluents est représentée par l'ennoblissement qui englobe les prétraitements (désencollage, blanchissement), la teinture ou l'impression et les opérations qui confèrent aux fibres textiles des propriétés particulières (figure 1.7).

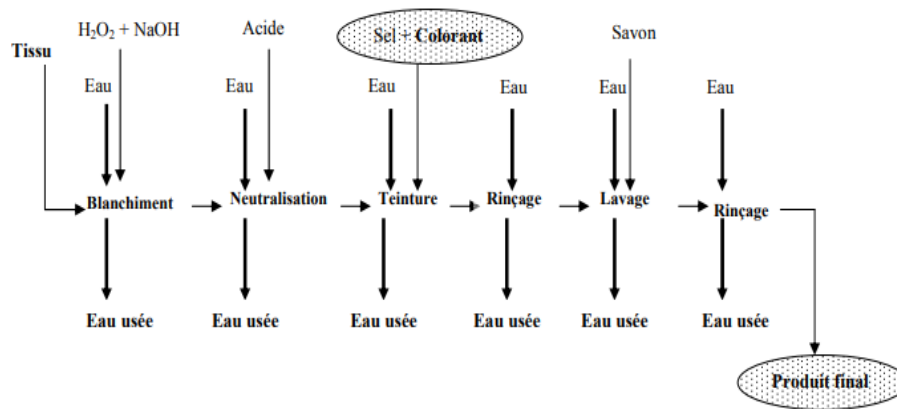


Figure 1.7: Présentation d'un procédé d'ennoblissement textile (Hao et al., 2000).

La plupart de ces traitements sont des grands consommateurs d'eau (200 L/kg en moyenne). En France, selon la Fédération de l'Ennoblissement Textile (FET), la branche traite 500 000 tonnes de tissu par an avec une production d'eaux usées de l'ordre de 100 millions de m^3 (Ben Mansour et al., 2011). Le traitement des eaux polluées par ces types de colorants est donc devenu une priorité dans notre monde moderne. La mise au point de méthodes et l'optimisation des procédés existants, qui doivent être aussi efficaces que peu coûteux, font l'objet d'un nombre considérable de travaux.

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de la composition très hétérogène de ceux-ci, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage, etc.) 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 types : physiques, chimiques et biologiques (Hao et al., 2000; Dos Santos et al., 2007).

1.7.1 Les méthodes physico-chimiques

Le traitement physico-chimique de l'eau est souvent une étape intermédiaire, suivie la plupart du temps par un traitement biologique. Dans cette catégorie, les techniques les plus utilisées dans le traitement des effluents textiles sont:

- La filtration,
- La coagulation-floculation,
- La flottation,
- L'adsorption.

Chapitre 1: Les colorants

a. La filtration sur membrane

La filtration est un procédé destiné à clarifier un liquide qui contient des matières en suspension en les faisant passer à travers un milieu poreux constitué d'un matériau granulaire. Dans le cas de la filtration sur membrane, qui se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse, l'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores pour produire un filtrat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

b. La coagulation – floculation

La coagulation est la déstabilisation de particules colloïdales par addition d'un réactif chimique appelé coagulant. La floculation est l'agglomération de particules déstabilisées en microflocs et ensuite en flocons plus volumineux que l'on appelle flocs. On peut rajouter un autre réactif appelé floculant ou adjuvant de floculation pour faciliter la formation de flocs. Les coagulants inorganiques tels que l'Alumine donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques (Kim et al., 2004 ; Lee et al., 2006). 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 supplémentaires.

c. La flottation

Lin et Lo (1996) ont reporté dans leur étude, une méthode simple et efficace, représentée par la technique de flottation, appliquée sur la décoloration des effluents colorés. La création de la mousse par addition d'un surfactant aux effluents à traiter et l'introduction d'air comprimé dans le procédé de traitement a donné, après quelques minutes, un taux de décoloration égale à 90 % et une réduction de la DCO voisine de 40 %. Les colorants récupérés dans la mousse sont ensuite extraits avec un solvant approprié. Le colorant, le solvant et le surfactant sont réutilisés après recyclage de ceux-ci.

d. L'adsorption

Lors de l'adsorption, le colorant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est le plus communément utilisé pour réduire la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, dispersés, de cuve et réactifs (Hao et al., 2000; Robinson et al., 2001). Dans le cadre de notre étude et dans un souci de valorisation et de gestion des déchets issus de l'industrie agroalimentaire, nous tendrons d'exploiter les propriétés épuratrices des épiluchures de pomme de terre. De plus, ces techniques

Chapitre 1: Les colorants

non destructives requièrent des opérations postérieures de régénération et de post-traitement des déchets solides onéreuses. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus en décharges et des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des composés organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

1.7.2 Les méthodes chimiques

Dans la littérature, les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées :

- pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations,
- en prétraitement avant des procédés biologiques,
- pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation,
- en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Parmi ces méthodes de traitement, les procédés d'oxydation avancée (AOP) restent les plus fréquemment utilisés. Ceux-ci sont fondés sur la formation d'une entité radicalaire extrêmement réactive : le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) qui possède un temps de vie très court, un potentiel d'oxydation élevé et une forte réactivité vis-à-vis de nombreux composés organiques.

a. Réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$)

La combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} , nommée « réactif de Fenton », est un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques, notamment les phénols, les pesticides, les aromatiques polycycliques et les colorants, en particulier les azoïques (Wang et al., 2005).

La réaction considérée est:
$$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$$

Les micropolluants organiques, notamment les colorants synthétiques, sont ensuite oxydés par le radical hydroxyle selon une cascade réactionnelle complexe. Les principaux paramètres déterminant la réaction d'élimination d'un micropolluant sont bien connus : temps de contact, température, concentration en peroxyde d'hydrogène et en sulfate de fer et pH.

b. L'ozonation (O_3)

L'ozone, oxydant puissant, se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique et doit être produit impérativement « in situ » grâce à l'émission d'une charge électrique sous haute tension dans un courant d'air sec. L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer (Solozhenko et al., 1995), alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement.

Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture, outre un investissement et des coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée

Chapitre 1: Les colorants

et à la maintenance, réside dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques (Alvares et al., 2001; Ince et Tezcanli, 2001). De plus, l'ozonation est limitée par la très faible solubilité de O₃ dans l'eau: environ 0,1 mM à 293 K (Lide, 1999) et son transfert de masse est un facteur limitant.

c. La peroxonation (O₃ /H₂O₂)

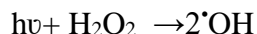
Les radicaux hydroxyles, principaux intermédiaires oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène :



Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation pour de nombreux substrats organiques, notamment pour les colorants, son efficacité reste limitée par la vitesse de la réaction entre O₃ et H₂O₂. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation (Hernandez et al., 2002). En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage, par rapport aux procédés avec irradiation UV, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent.

d. La photolyse de peroxyde d'hydrogène (UV-H₂O₂)

Sous irradiation ultraviolette, la molécule de peroxyde d'hydrogène subit une coupure homolytique pour conduire à deux radicaux hydroxyles:



Les colorants acides se dégradent plus facilement selon ce type de procédé mais l'efficacité diminue avec l'augmentation du nombre de liaisons azoïques. Cependant, la dégradation des colorants de type réactif jaunes ou verts nécessite un temps de contact très important alors que pour certains autres, comme ceux de type direct, métal - complexe et dispersé, la décoloration est très rapide.

e. La photocatalyse de peroxyde d'hydrogène (TiO₂ /UV/H₂O₂)

L'efficacité de la dégradation photochimique est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés, l'oxyde de titane (TiO₂) présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des colorants. La décoloration et la dégradation des colorants sont gouvernées par les réactions oxydantes dont l'efficacité dépend de la concentration en oxygène. Le principal inconvénient est le manque de connaissance des produits de dégradation générés, les produits finaux pouvant être plus toxiques que les colorants de départ.

Chapitre 1: Les colorants

1.8 Conclusion

Le secteur des colorants constitue une véritable industrie qui est impliquée dans un grand éventail de domaines : industrie textile, imprimerie, industrie pharmaceutique, cosmétique et agro-alimentaire. L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur important de la chimie : la production mondiale est estimée à plus de 800 000 tonnes par an dont 140 000 sont perdues dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection. Un tel état de fait doit nous contraindre à traiter les effluents contenant des colorants avant de les rejeter dans le milieu naturel. Dans le cadre de cette recherche, nous préconisons l'emploi d'un déchet végétal (les épluchures de pomme de terre) comme adsorbant dans le traitement d'eaux chargées en colorants de type basique cationique: le bleu de Méthylène et le rouge Bezacryl.

Chapitre 2:

Les biosorbants

Chapitre 2: Les biosorbants

2.1 Introduction

Les déchets résultant de la transformation des matières premières ont, en général, peu ou pas de valeur marchande. Ainsi, l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau biosorbant vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences dommageables pour l'environnement et la santé. Les récentes décennies ont, en effet, vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption tels que les écorces de pin et tronc de papaye pour le traitement d'effluents contenant des métaux lourds (Teles De Vasconcelos et Gonzalez Beca, 1994 ; Vazquez et al., 1994; Al-Asheh et Duvnjak, 1997; Al-Asheh et al., 2000; Saeed et al., 2005), la sciure de pin pour l'adsorption de colorants métalliques (Özacar et Sengil, 2005), la hyacinthe aquatique pour la fixation des ions métalliques (Abdel-Halim, 2003), le régime de palme (Nassar et Magdy, 1997), le tronc de fougère (Ho, 2005) pour l'élimination de colorants basiques, etc. Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été expérimentés avec succès, en ce sens que leurs capacités et vitesses d'adsorption sont parfois très proches de celles des charbons actifs commerciaux.

2.2 Définition de la biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation de matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles généralement coûteuses utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes et ce, en utilisant des matériaux naturels comme adsorbants tels à titre d'exemples, les déchets de l'industrie agro-alimentaire (Demirbas, 2008).

La biosorption est un procédé bien connu pour l'équilibre de séparation et est une méthode efficace pour des applications dans la décontamination de l'eau. Elle s'est avérée mieux que d'autres techniques pour sa flexibilité, sa simplicité de conception et sa facilité de mise en œuvre (Febrianto et al., 2009; Costa et al., 2009)

Chapitre 2: Les biosorbants

2.3 Les biosorbants

Les biosorbants sont, pour la plupart, des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption intéressante. Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été utilisés avec succès avec, dans certains cas, des capacités et vitesses d'adsorption assez proches de celles des charbons actifs commerciaux.

Ce sont notamment des déchets de type écorces de pin, écorces d'hêtre, bagasse de canne à sucre, vétiver, pulpes de betterave, épiluchures de pomme de terre, écorces d'oranges, coquilles d'œufs, fibres de jute, noix de coco, noyaux de tamarin, cosses de riz, biomasse bactérienne morte ou vivante, algues, levures, champignons, etc (Arami et al., 2006 ; Hameed et al., 2008 ; Hameed et Ahmed, 2009)

De part leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, les biosorbants ainsi que des polymères provenant de l'industrie pétrolière sont généralement appelés sorbants bon marché. Bailey et al. (1999) notent qu'un sorbant est taxé de "bon marché" s'il est abondant.

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel. Ces derniers regroupent les matériaux d'origine végétale, qui sont riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxypolyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, la lignine, l'hémicellulose (tableau 2.1), les pectines et les protéines.

Tableau 2.1: Principaux constituants de la fraction pariétale de quelques biosorbants.

Biosorbant	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Références
Coque d'arachide	45,3	8,1	32,8	Wartelle et Marshall (2007)
Coque de noisette	38,6	11,2	28,6	
Enveloppe de riz	13,0	7,2	43,0	
Coque de coton	48,7	18,5	22,3	
Epis de maïs	38,4	40,7	9,1	
Coque de soja	67,6	13,7	4,9	
Coque d'amande	40,5	19,7	27,2	
Pulpe de betterave	22-24	/	2,0	Reddad (2002)
Ecorce de pin	29,2	1,1	54,8	Derveaux (2004)

En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée notamment en lignine.

La lignine est constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle est le deuxième biopolymère après la cellulose, synthétisée par les végétaux.

Chapitre 2: Les biosorbants

La biomasse cumulée entre la cellulose et la lignine représente environ 70% de la biomasse totale. La lignine est un polymère constitué par trois types de monomères : le coniféryle, le p-coumaryle et les alcools sinapiques. La lignine, étant très résistante à la compression, confère aux cellules végétales de la solidité. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée dans la rétention des polluants (Baek et al., 2010).

Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout son faible coût, son rendement élevé, la minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, la régénération du biosorbant, aucune condition nutritive additionnelle et implicitement la participation à la valorisation et à la gestion des déchets (Ahalya et al., 2003).

2.4 Critères de sélection des biosorbants

Le choix des biosorbants dépend étroitement des applications visées. D'une manière générale, l'évaluation des qualités d'un biosorbant peut être basée sur plusieurs critères (Sun et al., 2016).

✓ La structure poreuse et la surface spécifique

La structure poreuse d'un biosorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en m^2/g et en cm^3/g , respectivement. Le tableau (2.2) regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux, en prenant comme base de comparaison, les valeurs de surface spécifique (S_{BET}) de 1100 et de 1006 m^2/g obtenues par Kang et al., (2007) et Swiatkowski et al., (2004), respectivement pour deux échantillons de charbon actif en grains et en poudre.

Tableau 2.2: Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs.

Matériau	S_{BET} (m^2/g)	V_t pore (cm^3/g)	Références
Ecorces de mandarines	119,30	0,380	Pavan et al. (2006)
Déchets de maïs	37,00–43,00	0,310–0,650	Elizalde-González et al. (2006)
Noyaux d'olives	0,19	/	Fiol et al. (2006)
Ecorces de bois dur	25,00–32,00	/	Jang et al. 2005)
Enveloppe de blé	0,67	/	Aydin et al. (2008)
Enveloppe de riz	0,83	/	Aydin et al. (2008)
Peaux des tiges de tournesol	1,60–3,90	/	Elizalde-González et al. (2006)
Ecorces de pin	22,00–26,00	0,006	Derveaux (2004)
Coquilles de lentilles	0,19	/	Aydin et al. (2008)

Chapitre 2: Les biosorbants

✓ **La cinétique**

La cinétique d'adsorption est un paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un biosorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La recherche des meilleurs coûts pour les procédés de biosorption conduit à l'utilisation de cycles de sorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et de diminuer les investissements.

✓ **La sélectivité**

La sélectivité est la capacité relative de sorption de constituants par rapport à d'autres constituants.

✓ **La capacité**

La capacité d'adsorption d'un biosorbant est la quantité de polluants que le matériau peut adsorber dans des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou millimole (mmole) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau.

✓ **Les résistances mécaniques, chimique et thermique**

Les biosorbants doivent être résistants à l'attraction, au changement de conditions opératoires et aux éventuelles attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes.

✓ **Les coûts de fabrication**

Le coût des biosorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux.

✓ **La régénérabilité**

Pour les procédés avec régénération, les biosorbants doivent être faciles à régénérer.

2.5 Propriétés chimiques des biosorbants

2.5.1 Composition élémentaire

Les principaux éléments constitutifs de quelques biosorbants, listés dans le tableau 2.3, mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants.

Chapitre 2: Les biosorbants

Tableau 2.3: Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels.

Matériau	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	Références
Fibres de jute	44,10	6,73	45,70	0,10	Phan et al. (2006)
Fibres de noix de coco	45,94	5,79	42,84	0,30	Phan et al. (2006)
Pulpe de betterave	43,00	6,00	48,00	1,00	Reddad (2002)
Vigne sauvage	49,01	6,17	42,77	1,93	Allen et al. (2003)
Bagasse de canne (Cuba)	46,90	5,49	47,40	0,18	Erlich et al. (2005)
Bagasse de canne (Brésil)	47,00	5,98	46,80	0,21	Erlich et al. (2005)
Charbon actif commercial	88,17	0,80	3,34	0,63	Pardo-Botello et al. (2004)
Charbon actif commercial	94,90	0,30	3,60	0,20	Faria et al. (2004)
Charbon actif commercial	93,90	/	6,10	/	Morris et Newcombe (1994)

Cependant, les deux types de matériaux présentent des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différents, soit environ 2 fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux et des teneurs en oxygène et en hydrogène plus élevées du côté des biosorbants. Ces différences significatives au niveau de la teneur des éléments constitutifs peuvent être attribuées notamment à la carbonisation. La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement sa chimie de surface. Comme le rapportent Kang et al. (2007), l'augmentation de la teneur en oxygène, au terme du traitement d'un charbon actif en grain au moyen d'un acide, entraîne l'accroissement des groupements fonctionnels acides de surface. Ainsi, la forte teneur en oxygène des biosorbants suggère une forte présence de groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux.

2.5.2 Chimie de surface

Le tableau 2.4 montre que les biosorbants natifs et les charbons actifs commerciaux présentent des groupements fonctionnels de surface similaires. Les échantillons des quelques biosorbant, considérés dans ce tableau 2.3, ont toutefois un potentiel acide important qui est égal ou supérieur à celui des échantillons de charbon actif en grains (CAG) ou en poudre (CAP) dont la chimie de surface a été caractérisée respectivement par Kang et al. (2007) et Swiatkowski et al. (2004). La chimie de surface d'un adsorbant est déterminée par ses groupements fonctionnels de surface qui peuvent être des fonctions acides, basiques ou neutres. L'existence de complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide alors que la présence des fonctions de type pyrones, chromènes induit un caractère basique (Lopez-Ramon et al., 1999). Selon leur nature et leur concentration, ces fonctions de surface peuvent influencer la capacité d'adsorption, le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant. Ainsi, le point de charge nulle (pH_{PCZ}), la

Chapitre 2: Les biosorbants

valeur de pH pour laquelle la charge de surface est nulle, tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente (Lopez-Ramon et al., 1999).

Tableau 2.4: Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol/g).

Matériau	Carboxyle	Lactone	Phénol	Carbonyle	Acidité totale	Alcalinité totale	pH	Références
Biosorbant								
Enveloppe de blé	0,146	0,020	0,842	/	1,008	0,000	6,1	Aydin et al. (2008)
Enveloppe de riz	0,166	0,076	1,212	/	1,454	0,000	6,0	Aydin et al. (2008)
Pulpe de betterave	0,246	0,220	0,109	/	0,575	/	5,5	Reddad (2002)
Coquille de lentilles	0,434	0,051	0,586	/	1,071	0,000	5,0	Aydin et al. (2008)
Charbon actif								
CAG*	0,080	0,370	0,170	/	0,620	1,060	7,8	Kang et al. (2007)
CAP*	0,225	0,063	/	0,134	0,422	0,395	7,2	Swiatkowski et al. (2004)

CAG*: Charbon actif en grains,

CAP*: Charbon actif en poudre.

2.6 Quelques utilisations des biosorbants

Le tableau 2.5, non exhaustif, présente un résumé des données recueillies sur la performance des déchets agroindustriels concernant l'élimination des colorants (tableau 2.5). Il ressort de la comparaison des capacités d'adsorption que les biosorbants peuvent être substitués ou combinés aux charbons actifs dans le cadre du traitement des effluents colorés. Crini (2006) est parvenu à un constat similaire, après avoir passé en revue plus de 200 publications.

Chapitre 2: Les biosorbants

Tableau 2.5 : Adsorption des colorants sur les déchets agricoles/industriels.

Colorant	Matériau	Concentration initiale du colorant (mg/L)	pH	Quantité maximale adsorbée (mg/g)	Références
Bleu de Méthylène	Poudre de coquilles de noix	100	8,0	36,63	Uddin et Nasar (2020)
Bleu de Méthylène	Ginkgo biloba	30	5,5	48,07	Singh et al. (2020)
Bleu de Méthylène	Epluchures de bananes (<i>Musa sapientum</i>)	100	10,0	125,00	Jawad et al. (2018)
Bleu de Méthylène	Balle de riz	100	7,0	24,69	Patil et al. (2017)
Bleu de Méthylène	Coquilles de pois (<i>Pisum sativum</i>)	100	2,0	246,91	Gecgel et al. (2013)
Bleu de Méthylène	Epluchures de pastèques (<i>Citrullus lanatus</i>)	50	/	489,80	Lakshmipathy et Sarada (2014)
Violet cristallisé		50	/	104,76	
Rodamine B		50	/	86,60	
Direct rouge 80	Ecorces d'oranges	100	2,0	10,72	Arami et al. (2005)
Méthyle orange	Epluchures de bananes	100	6,0-7,0	17,20	Annadurai et al. (2002)

2.7 Conclusion

Il ressort de cette synthèse que de nombreux supports biologiques, en particulier les divers sous-produits d'origine agricole ou agro-industrielle présentent de bonnes capacités d'adsorption vis-à-vis des colorants et des ions métalliques en solution aqueuse. L'aptitude de ces matériaux, aussi bien à l'état natif que modifié, à fixer ces polluants a en effet été confirmée par de nombreux chercheurs (*cf* tableau 2.5). Il est donc envisageable que de nombreux pays en développement (PED), en particulier ceux dont l'agriculture représente une part importante du PIB, projettent de mettre à profit ces matériaux adsorbants pour la mise en place de procédés alternatifs aux procédés conventionnels, généralement trop coûteux. Cette démarche permettrait de réduire la dépendance des PED par rapport aux matériaux et réactifs importés des pays industrialisés tout en minimisant les coûts liés au fonctionnement des installations de traitement des eaux.

Chapitre 3: L'adsorption

3.1 Introduction

Pour des raisons d'intérêt et de pratique, les thermodynamiciens se sont surtout intéressés aux interfaces solide/liquide, solide/vapeur, liquide/vapeur et liquide/liquide. Le terme «adsorption», qui vient du latin, constitue une des technologies de séparation les plus importantes en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques aux applications environnementales et pharmaceutiques (Sun et al. 2003).

3.2 Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses (Sun et al., 2003 ; Febrianto et al., 2009 ; Costa et al., 2009). Selon la nature du fluide mis en contact avec l'adsorbant, on distingue : l'adsorption gaz-solide et l'adsorption liquide-solide. L'adsorption repose sur la propriété qu'ont les surfaces solides de fixer certaines molécules de manière réversible, par des liaisons faibles de type Van der Waals. Cette propriété est liée à la structure même du solide où subsistent, en surface, des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes : la formation d'une couche de molécules adsorbées compense en partie ce déséquilibre.

3.3 Types d'adsorption

Du point de vue de la Thermodynamique, le phénomène d'adsorption est une diminution de l'énergie libre il y a donc deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Une autre façon de répertorier ces différents types d'adsorption consiste à faire appel à leur cinétique.

3.3.1 Adsorption physique ou physisorption

Lorsque la variation d'énergie est faible, l'adsorption est appelée physisorption ou adsorption de Van der Waals et la chaleur dégagée est du même ordre de grandeur que celle de la liquéfaction des gaz (quelques kJ/mole). Ainsi la physisorption peut être caractérisée, dans certains cas, par une réversibilité rapide. Les vitesses d'adsorption et de désorption sont élevées de telle sorte qu'un état d'équilibre est atteint rapidement quand on modifie brusquement la pression du gaz adsorbé régnant sur l'adsorbant.

3.3.2 Adsorption chimique ou chimisorption

Dans le processus de chimisorption, l'adsorbat se lie généralement à l'adsorbant par le biais de liaisons covalentes ou ioniques. L'énergie impliquée dans l'adsorption chimique est plus grande que celle impliquée dans l'adsorption physique et comparable aux énergies des réactions chimiques, soit plus de 80 kJ/ mole (Barrow, 1996). L'adsorption chimique nécessite souvent une énergie d'activation et est généralement un processus irréversible. Une seule couche de molécules adsorbées peut être formée au cours de ce processus. La chimisorption se manifesterait, par exemple, dans les nanofibres de carbone selon Chambers et al. (1998).

Le tableau 3.1 résume les propriétés de la chimisorption et de la physisorption.

Tableau 3.1: Résumé des propriétés de la physisorption et de la chimisorption (Barrow, 1996).

Physisorption	Chimisorption
Enthalpie d'adsorption inférieure à 40 kJ/ mole.	Enthalpie d'adsorption supérieure à 80 kJ/ mole.
L'adsorption est favorisée par de basses températures.	L'adsorption se manifeste à haute température.
Accroissement de l'adsorption avec la pression de l'adsorbat.	Diminution de l'adsorption avec la pression de l'adsorbat.
La quantité adsorbée sur la surface dépend davantage de l'adsorbat que de l'adsorbant.	La quantité adsorbée sur la surface dépend autant de l'adsorbat que de l'adsorbant.
Possibilité d'adsorption multicouches.	Une seule couche peut être adsorbée.
Processus généralement réversible.	Processus généralement irréversible.
Pas d'énergie d'activation appréciable impliquée dans le processus.	Une énergie d'activation peut être impliquée dans le processus.

3.4 Mécanismes d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, se fixent sur une surface solide, dite adsorbant. Ce transfert se fait selon quatre étapes principales (figure 3.1):

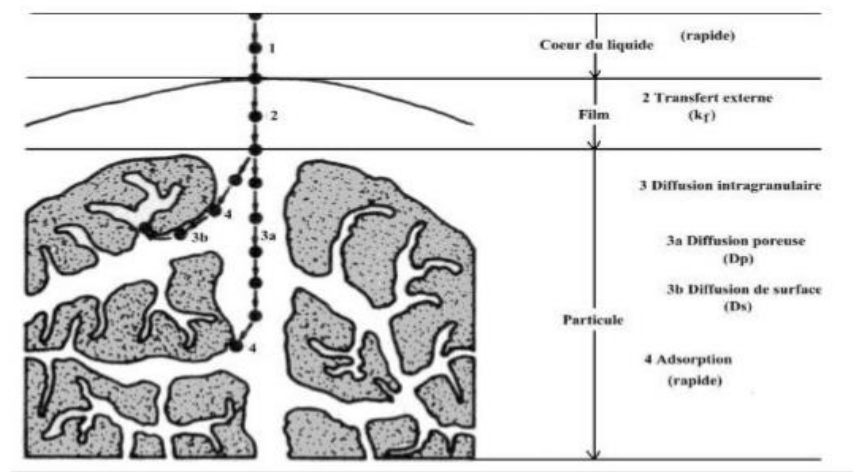


Figure 3.1 : Les quatre étapes de l'adsorption.

Chapitre 3: L'adsorption

Étape 1: Diffusion externe de l'adsorbât de la phase liquide externe vers la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant,

Étape 2: Diffusion extragranulaire de la matière correspondant au transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains,

Étape 3 : Diffusion interne des molécules d'adsorbat de la surface extérieure vers l'intérieur de l'adsorbant (vers les sites actifs),

Étape 4: Adsorption ou fixation des molécules d'adsorbat sur la surface interne de l'adsorbant (la molécule est considérée comme immobile).

3.5 Paramètres influençant l'adsorption

3.5.1 Propriétés de l'adsorbant

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères comme la capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption dépend de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires (température, pression, composition du gaz à traiter...). Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent être aussi prises en compte : résistance mécanique, chaleur d'adsorption, résistance thermique, conductivité thermique... Enfin, le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant (Ruthven, 1984). Ce choix est souvent limité à des matériaux poreux dont les plus traditionnels sont les charbons actifs, les alumines activées, les gels de silice, les argiles activées et les zéolites (tableau 3.2).

Tableau 3.2: Principales caractéristiques physiques des adsorbants.

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne (%)	Masse volumique apparente (kg/m ³)
Charbons actifs	400 à 2000	1,0 à 4,0	40 à 80	300 à 600
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	30 à 40	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	40 à 50	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	30 à 60	800 à 950
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4,0 à 20,0	40 à 60	400 à 700

La principale caractéristique d'un adsorbant est sa porosité. Cette caractéristique est souvent plus importante que les propriétés chimiques de l'adsorbant. Elle comprend le volume des pores, leur distribution de taille ainsi que la surface spécifique

a. La porosité

La porosité se traduit par l'existence de pores plus ou moins tortueux parcourant le volume brut du solide. Les pores ont généralement des diamètres pouvant aller de 5Å à plusieurs centaines d'Ångströms. Ils sont classés, depuis 1972, par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) selon leur taille en trois catégories principales.

- Les micropores de largeur inférieure à 2nm,
- Les mésopores de largeur allant de 2 à 50nm,
- Les macropores de largeur supérieure à 50nm.

b. La surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est définie comme la surface par unité de masse. Elle est habituellement exprimée en mètres carrés par gramme. Pour la déterminer, il faut réussir à estimer la quantité d'adsorbat nécessaire pour recouvrir l'adsorbant par seulement une couche monomoléculaire appelée monocouche.

c. La distribution granulométrique

La distribution en taille de l'adsorbant ou sa granulométrie conditionne la perte de charge du lit. C'est pour cela que sa détermination est très importante. Généralement, il y a différentes méthodes d'analyse granulométrique utilisées selon la taille des particules à étudier. Parmi ces méthodes, on pourrait citer :

- La sédimentation pour les poudres de taille comprise entre 10 nm et 300 μm ,
- La corrélation des photons pour les poudres de taille variant entre 2nm et 500nm.

Autres techniques utilisées comme le tamisage et l'élutriation. Le premier consiste à faire passer les grains de solide à caractériser à travers des grilles de tamis ayant des trous de différentes tailles. Les grains, ayant une taille plus grande que les trous de la grille du tamis, sont retenus. Ainsi, la séparation se fait suivant la taille.

d. La chaleur isostérique

La chaleur isostérique d'adsorption est une propriété thermodynamique spécifique pour un couple adsorbant-adsorbat. C'est le rapport entre une variation infinitésimale de l'enthalpie de l'adsorbant et la variation infinitésimale de la quantité adsorbée qui lui correspond.

e. Les propriétés thermo physiques

Parmi les propriétés thermo physiques d'un adsorbant, la conductivité thermique est l'une des plus importantes, en particulier dans le cas des adsorbants régénérés par chauffage (TSA et ESA). Il s'agit d'une grandeur physique qui caractérise le comportement du matériau lors du transfert de chaleur par conduction. Elle représente la quantité de chaleur transférée par unité

Chapitre 3: L'adsorption

de surface et par unité de temps sous un gradient de température. Une autre grandeur aussi importante que la conductivité thermique est la capacité calorifique. Elle permet de quantifier la possibilité qu'a un corps d'absorber ou de restituer l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie.

3.5.2 Propriétés de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont fondamentales et ont un rôle important lors de son adsorption sur une surface solide. Plus la molécule est polaire, plus elle est adsorbée sur une surface polaire et vice-versa (Baudu et al., 2001). Aussi, les molécules présentant une taille plus petite que celle des pores de l'adsorbant sont adsorbées de manière préférentielle (Masson, 2015).

3.5.3 Caractéristiques du milieu

a. La température

L'adsorption est un processus généralement exothermique, par conséquent, son déroulement doit être favorisé par un abaissement de la température. L'adsorption est donc étroitement conditionnée par la température dont l'augmentation favorise les processus de chimisorption et dont l'abaissement favorise l'adsorption physique.

b. Le pH

C'est un facteur essentiel et prédominant dans le phénomène d'adsorption. En effet, il détermine la spéciation du polluant mais également la nature des fonctions de surface de l'adsorbant. L'adsorption peut être réduite ou améliorée selon que les interactions électrostatiques entre adsorbat et adsorbant soient répulsives ou attractives (Mestre et al., 2007).

c. La concentration

L'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement. Pour qu'il y ait une bonne adsorption, il faut qu'il y ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre, les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires.

3.6 Isothermes d'adsorption

3.6.1 Définition

Le phénomène d'adsorption est généralement représenté par une courbe dite « isotherme d'adsorption ». Cette dernière n'est autre que la variation, à une température constante, de la quantité Q adsorbée ou fixée par un solide en fonction de la pression P du composé à

Chapitre 3: L'adsorption

adsorber à l'équilibre d'adsorption. Pour un système gaz - solide donné, la quantité adsorbée $*Q_e*$ à l'équilibre est fonction de la température et de la pression. En accord avec la loi de Van't Hoff, le déplacement d'équilibre par augmentation de la pression, à température constante, se fait dans le sens d'une diminution du volume. La phase adsorbée étant plus dense que la phase gazeuse, le déplacement se fait dans le sens de l'adsorption. Ainsi, l'isotherme $Q=f(P)$ est une courbe continûment croissante.

Les isothermes d'adsorption ont été classées en 5 types par Brunauer, Deming, Deming et Teller. C'est une classification arbitraire connue sous le nom de « classification B.D.D.T ». Un 6^{ème} type d'isotherme a été ajouté à cette classification plus tardivement

3.6.2 Classification des isothermes d'adsorption

La première classification des isothermes de Brunauer et al. (1940) a été reprise par une classification officielle de l'IUPAC (Hill, 1991) incluant 6 isothermes et les différentes boucles d'hystérésis. Cette classification est schématisée sur les courbes de la figure 3.2.

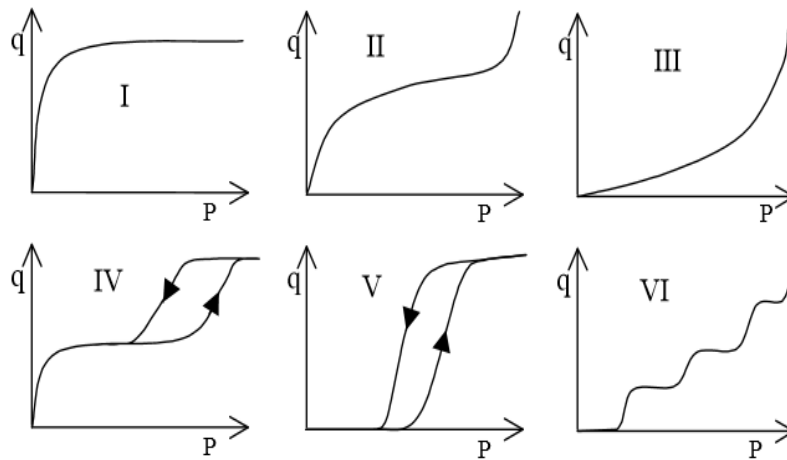


Figure 3.2 : Classification BDDT des isothermes selon Brunauer et al.(1940).

Les isothermes de type I et II sont les plus souvent rencontrées en séparation des gaz.

-**Le type I** s'apparente à l'isotherme de Langmuir. Il est principalement rencontré dans le cas de solides essentiellement microporeux pour lesquels la taille des pores est proche de la taille de la molécule d'adsorbat. L'adsorption a lieu en couche mono moléculaire et se traduit par un phénomène de saturation (aplatissement du haut de l'isotherme). Tous les autres types supposent la formation d'une multicouche.

-**Le type II** est souvent rencontré dans le cas d'une adsorption sur un solide non poreux ou macroporeux.

-**Le type III**, qui s'apparente au type II, correspond à un cas où l'adsorption est très peu énergétique. Pour les types II et III, l'adsorption se fait par couche jusqu'à la condensation capillaire.

-**Les isothermes de types IV et V** présentent une altération de la forme typique des types II et III à des pressions relatives intermédiaires ainsi qu'un phénomène d'hystérèse du à la présence de mésopores dans lesquels prend place une condensation anticipée.

- **L'isotherme à marches (type VI)** est obtenue sur des surfaces très homogènes. Elle traduit à la fois la formation de couches successives et les changements de phase ainsi que les réarrangements dans l'organisation de chaque couche.

3.6.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreuses théories et modèles ont été développés pour l'interprétation des isothermes d'adsorption. Les équations obtenues sont utilisées pour la prédiction de quantités adsorbées à partir d'un nombre limité d'expériences. Cependant, dans certains cas, cette prédiction est très délicate. En effet, presque toutes ces équations ont été obtenues par rapport à des hypothèses concernant un modèle physique du système d'adsorption. Ces modèles sont, pour la plupart, des résultats d'observations expérimentales.

Les différents modèles utilisés pour décrire les équilibres d'adsorption peuvent être classés suivant plusieurs approches théoriques en particulier :

- L'approche de Langmuir, basée sur l'équilibre dynamique du système,
- L'approche de Gibbs, basée sur la thermodynamique de la phase adsorbée,
- La théorie du potentiel où les molécules adsorbées subissent un champ de potentiel de la part de l'adsorbant.

a. Modèle de Langmuir (1918)

L'isotherme de Langmuir reste, de nos jours, le modèle formellement le plus simple pour décrire la physisorption et la chimisorption. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- Chaque molécule adsorbée occupe un site actif bien localisé,
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents,
- Il n'y a aucune interaction entre deux particules adsorbées sur des sites voisins.

L'équation proposée par Langmuir est donnée par la relation (3.1).

$$Q_e = \frac{Q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3.1)$$

Avec:

Chapitre 3: L'adsorption

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

C_e : la concentration de la solution à l'équilibre (mg/L),

Q_m : la quantité adsorbée nécessaire pour former une monocouche (mg/g),

k_L : la constante de Langmuir liée à la chaleur d'adsorption en (L/mg).

b. Modèle de Freundlich (1926)

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle, qui est un modèle empirique, considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte de l'hétérogénéité de surface. Il s'exprime par la relation (3.2).

$$Q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3.2)$$

Avec:

Q_e : la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g),

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mole/L),

k_F et n : les constantes caractéristiques d'un adsorbant donné pour un soluté donné.

La linéarisation de l'équation (3.2) aboutit à l'équation (3.3) :

$$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.3)$$

c . Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) (1938)

La théorie BET, du nom de ces auteurs Brunauer, Emmett et Teller, est un modèle basé également sur l'adsorption de molécules gazeuses. Les molécules d'adsorbat sont adjacentes et recouvrent complètement l'adsorbant (Brunauer et al., 1938), plusieurs couches sont envisagées. La relation mathématique (3.4) décrit ce modèle.

$$Q_e = Q_m \frac{b C_e}{(1 - C_e)(C_e(b-1) + 1)} \quad (3.4)$$

Avec :

Q_m : la quantité adsorbée en monocouche (mg/g),

Q_e : la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g),

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mole/L),

b : la constante de BET.

Chapitre 3: L'adsorption

Ce modèle permet de connaître la quantité adsorbée sur une première couche grâce au tracé de l'isotherme d'adsorption d'une molécule gazeuse, le plus souvent l'azote. Aussi, le modèle BET est-il couramment utilisé pour déterminer la surface spécifique d'un adsorbant.

d. Modèle de Dubinin-Raduskevich

Ce modèle tient compte de l'hétérogénéité de la surface d'adsorption et fait intervenir la porosité apparente et l'énergie libre d'adsorption (Ozcan et al., 2005 ; Ozcan et al., 2006 ; Kavitha et Namasivayam, 2007). La relation proposée par Dubinin et Radushkevich (1947) est donnée par la relation (3.5).

$$Q_e = Q_m e^{-\beta_{D-R} \varepsilon^2} \quad (3.5)$$

Avec:

Q_e : la quantité de l'adsorbant adsorbée à l'équilibre (mg/g),

Q_m : la capacité maximum théorique d'adsorbant adsorbé à la surface du solide (mg/g),

β_{D-R} : la constante d'isotherme de Dubinin – Radushkevich (mole^2/J^2),

ε : le potentiel de Polanyi, donné par la relation (3.6).

$$\varepsilon = RT \text{Ln} \left(\frac{C_s}{C_e} \right) \quad (3.6)$$

Avec:

C_e : la concentration de l'adsorbant à l'équilibre (mg/L),

C_s : la solubilité de l'adsorbant (mg/L),

R : la constante des gaz parfaits (8,314 J/mole. K),

T : la température (K).

L'énergie moyenne d'adsorption E (kJ/mole) peut être déterminée à partir des valeurs de β_{D-R} selon l'équation (3.7), Ozcan et al. (2006).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta_{D-R}}} \quad (3.7)$$

Cette énergie moyenne d'adsorption (E) fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés. En effet, Si E est comprise entre 8 et 16 kJ/mole, le processus suit une adsorption par échange d'ions. Pour des valeurs de $E < 8$ kJ/mole, le processus d'adsorption est de nature physique et si $E > 16$ kJ/mole, le processus est dominé par la diffusion intraparticule (Ozcan et al., 2005 ; Ozcan et al., 2006 ; Gherbi, 2008).

3.7 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption représente l'évolution temporelle du processus d'adsorption des substrats sur la surface de l'adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité adsorbée en fonction du temps. Plusieurs modèles ont été établis pour décrire cette cinétique.

3.7.1 Modèles d'adsorption réactionnelle

a. Modèle de pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898)

Ce modèle, basé sur la quantité adsorbée en fonction du temps, suppose que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t pour des faibles concentrations de soluté (équation 3.8).

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (3.8)$$

Avec:

Q_e : la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),

Q_t : la quantité d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant à l'instant t (mg/g),

t : le temps de contact (min),

k_1 : la constante de vitesse pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (3.8) aboutit à l'équation (3.9).

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.9)$$

b. Modèle de pseudo-second ordre (Ho et McKay, 1998)

Ce modèle permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. Il est basé sur les hypothèses suivantes:

- ✓ pas d'interaction entre les molécules adsorbées et l'adsorption se déroule sur des sites localisés,
- ✓ vitesse de désorption est négligeable devant celle de l'adsorption,
- ✓ formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.

Il s'exprime par le biais de la relation (3.10)

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (3.10)$$

Chapitre 3: L'adsorption

Avec:

Q_e : la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),

Q_t : la quantité d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant à l'instant t (mg/g),

t : le temps de contact (min),

k_2 : la constante de vitesse du pseudo second-ordre (g/mg.min).

L'intégration de l'équation (3.10) conduit à la relation (3.11).

$$Q_t = Q_e \left(1 - \frac{1}{1 + k_2 Q_e t} \right) \quad (3.11)$$

3.7.2 Modèles de diffusion

a. Modèle de diffusion externe

Fick, en 1855, a considéré que la cinétique d'adsorption est limitée par la diffusion externe à cause de la résistance du film liquide autour de l'adsorbant. Sous l'effet de l'agitation, la diffusion du soluté de la solution vers le film peut être négligée.

Cependant, des hypothèses simplificatrices doivent être prises en considération :

- la concentration du soluté à la surface de la particule est négligeable à $t=0$,
- l'épaisseur de la couche limite est constante,
- la diffusion intraparticulaire est négligeable,

Le gradient de concentration est constant et est proportionnel à l'écart entre les concentrations de la solution homogène et de la solution à l'interface liquide-solide

L'expression mathématique (3.12) est très souvent citée et utilisée pour modéliser la diffusion externe.

$$-\frac{dQ_t}{dt} = \frac{V}{m} \frac{dC_t}{dt} = -K_e S (C_t - C_{st}) \quad (3.12)$$

Avec:

K_e : le coefficient de transfert de matière externe (m/s),

Q_t : la quantité adsorbée après un temps t (mg/g d'adsorbant),

C_t : la concentration au temps t (mg/L),

C_{st} : la concentration du soluté à l'interface liquide-solide (mg/L),

V : le volume de la solution (L),

m : la masse de l'adsorbant (g),

S : la surface spécifique de la particule (m^2/g) donnée par l'équation (3.13).

$$S = \frac{3}{r_p \rho_{ap}} \quad (3.13)$$

Avec:

Chapitre 3: L'adsorption

r_p : le rayon de la particule d'adsorbant (m),

ρ_{ap} : la masse volumique apparente de l'adsorbant (g/cm^3).

La simplification de l'équation (3.12), en tenant compte des hypothèses citées à savoir : à $t=0$, C_{st} est négligeable et $C_t = C_0$, aboutit à l'équation (3.14) :

$$\left(\frac{dC_t}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} = -K_e S \frac{m}{V} C_0 \quad (3.14)$$

L'intégration de l'équation (3.14) aboutit à l'équation (3.15) :

$$\frac{C_t}{C_0} = -\left(\frac{K_e S m}{V}\right) t + 1 \quad (3.15)$$

La pente de la droite $\frac{C_t}{C_0}$ en fonction du temps permet d'estimer le coefficient de diffusion externe.

b. Modèle de diffusion interne

Weber et Morris (1963) ont établi un modèle pour décrire la diffusion intraparticulaire en fonction du coefficient de vitesse de diffusion (β_i) déterminé par l'équation (3.16) :

$$Q_t = \beta_i t^{1/2} + C \quad (3.16)$$

Avec :

β_i : le coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg/g.min}^{1/2}$),

Les valeurs de l'ordonnée à l'origine 'C' sont liées à l'épaisseur de la couche limite : plus la valeur de l'interception est grande et plus l'effet de la couche limite est important (Kannan, Rengasami, 2001).

Selon ce modèle, la courbe représentant la variation de la quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) devrait être linéaire. Si cette courbe passe par l'origine, la diffusion intra-particulaire serait l'étape limitante. Dans le cas contraire, il faudra tenir compte à la fois de la cinétique et de la diffusion afin de déterminer l'étape prédominante du procédé.

En 1991, Urano et Tachikawa (1991) proposèrent un modèle permettant de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans le phénomène d'adsorption.

La diffusion interne est basée sur les hypothèses suivantes :

- la diffusion externe est négligeable,
- le processus de diffusion interne est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption.

Le coefficient de diffusion intra-particule peut être déterminé par la relation (3.17).

$$\ln\left(1 - \left(\frac{Q_t}{Q_e}\right)^2\right) = \frac{-4\pi^2 K_i}{d_p^2} t \quad (3.17)$$

Chapitre 3: L'adsorption

Avec:

Q_t : la quantité adsorbée après un temps de contact t (mg/g),

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

d_p : le diamètre de la particule de l'adsorbant (m),

K_i : le coefficient de transfert de matière intra-particule (m^2/s).

La pente de la courbe donnant $\ln\left(1 - \left(\frac{Q_t}{Q_e}\right)^2\right)$ en fonction du temps permet de calculer le coefficient de diffusion interne k_i .

.

Partie 2 :

Résultats expérimentaux

Chapitre 4:
Préparation et
caractérisation des
épluchures de pomme de
terre

Chapitre 4: Préparation et caractérisation des épluchures de pomme de terre

4. Préparation des épluchures de pomme de terre

4.1 Origine des épluchures de pomme de terre

La pomme de terre est originaire de la cordillère des Andes (Pérou), dans le Sud-Ouest de l'Amérique du Sud où son utilisation remonte à environ 8 000 ans. Introduite en Europe vers la fin du XVIe siècle à la suite de la découverte de l'Amérique par les conquistadors espagnols, elle s'est rapidement diffusée dans le monde et est en 2015 cultivée dans plus de 150 pays sous pratiquement toutes les latitudes habitées.

Les épluchures de pomme de terre sont une source de composés phénoliques, de glycolalcaloïdes, de polysaccharides non amylacés, d'acides gras insaturés (Schieber et al, 2009). Les polyphénols et les glycolalcaloïdes contenus dans les pommes de terre ont une concentration plus importante dans la peau que dans la chair (Wu et al., 2012).

Les épluchures contiennent une quantité très élevée en eau. Elles sont une source intéressante en glucides, en amidon. Les teneurs en lipides, en sucres solubles et en matière azotées restent faible (tableau 4.1).

Tableau 4.1 : Composition chimique des épluchures de pomme de terre (Arapoglou et al., 2010).

Composition	Concentration (%)
Eau	85,1
Protéines	2,3
Lipides	0,1
Glucides	12,4
Amidon	7,8
Fibres	2,5

Les épluchures de pomme de terre constituent des ressources abondantes et localement disponibles à faible coût. Cette étude a pour objectif d'illustrer la valorisation de ces déchets et leur utilisation pour le traitement d'effluents chargés en colorants textiles (Bleu de méthylène et Rouge bezacryl). Ces déchets agroalimentaires ont été obtenus à partir de plusieurs sources notamment des ménages et des restaurants universitaires.

4.2 Préparation des épluchures de pomme de terre

La préparation de cet adsorbant passe par une succession d'opérations physiques que sont:

a. Le lavage

Cette étape consiste à immerger les épluchures de pommes de terre dans de l'eau du robinet plusieurs fois jusqu'au moment où l'eau en contact avec ces épluchures devient claire.

Cette action consiste à enlever toutes les impuretés se trouvant en surface. De nombreux lavages à l'eau distillée s'en sont suivis (figure 4.1).



Figure 4.1 : Les épluchures de pomme de terre après lavage.

b. Le séchage

Les épluchures de pomme de terre, ainsi lavées, sont par la suite séchées à l'air libre pendant quelques jours puis sous étuve à une température de 50°C jusqu'à poids constant (figure 4.2).



Figure 4.2 : Les épluchures de pomme de terre après séchage.

c. Le broyage

L'opération est réalisée à l'aide d'un broyeur de cuisine (Moulinex) dans le but d'obtenir une poudre d'épluchures de pomme de terre (figure 4.3).



Figure 4.3 : Les épluchures de pomme de terre broyées.

d. Le tamisage

Après broyage, les épluchures de pomme de terre ont été tamisées manuellement de manière à obtenir une granulométrie inférieure ou égale à $100\mu\text{m}$ (figure 4.4).



Figure 4.4 : Poudre d'épluchures de pomme de terre après tamisage ($d_p=100\mu\text{m}$).

4.3 Caractérisation physicochimique des épluchures de pomme de terre

Dans le but de déterminer les différentes propriétés physico-chimiques du biosorbant utilisé dans cette étude, nous avons fait appel à diverses méthodes et techniques de caractérisation.

4.3.1 Détermination du taux d'humidité

On entend par humidité la présence d'eau dans une substance. Le taux d'humidité représente la quantité d'eau physiquement liée à l'adsorbant. Le taux d'humidité est une indication du caractère hydrophile d'un adsorbant. Pour ce faire, une masse m_i d'épluchures de pomme de terre est séchée à l'étuve à une température de 105°C jusqu'à masse constante m_f . Le taux

Chapitre 4: Préparation et caractérisation des épiluchures de pomme de terre

d'humidité, obtenu par pesée différentielle avant et après séchage, est calculé à partir de la relation (4.1).

$$H(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (4.1)$$

Avec:

H : le taux d'humidité (%),

m_i : la masse initiale de l'adsorbant avant séchage (g),

m_f : la masse finale de l'adsorbant après séchage (g).

Le taux d'humidité ainsi obtenu est $H = 5,24\%$.

4.3.2 Détermination de la porosité

La porosité est l'ensemble des vides (pores) d'un matériau solide. Ces vides peuvent être remplis par des fluides (liquide ou gaz). C'est une grandeur physique, entre 0 et 1 ou en pourcentage entre 0 et 100%, qui conditionne les capacités d'écoulement et de rétention d'un substrat. Elle est définie comme étant le rapport entre le volume du vide et le volume total du matériau. Ce paramètre a été déterminé par la méthode de saturation.

Pour ce faire, une masse *m* de biosorbant, équivalente à un volume V_1 , est introduite dans une éprouvette de 5mL. Un volume V_2 de méthanol est versé jusqu'à recouvrement des épiluchures de pomme de terre: c'est le volume du vide.

La porosité est alors calculée à partir de la formule (4.2).

$$\varepsilon = \frac{V_2}{V_1} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Avec:

ε : la porosité (%),

V_2 : le volume de méthanol versé (mL),

V_1 : le volume apparent de l'échantillon (mL).

La porosité des épiluchures de pommes de terre ainsi obtenue est $\varepsilon = 24\%$.

4.3.3 Détermination de la masse volumique apparente

La masse volumique est une grandeur physique définie comme étant le rapport de la masse d'un matériau et de son volume.

Ce paramètre a été déterminé par le biais de l'utilisation d'une éprouvette graduée de 5 mL remplie d'une masse m connue d'épiluchures de pomme de terre, celle-ci occupant un volume V donné.

La masse volumique apparente est calculée par la relation (4.3) .

Chapitre 4: Préparation et caractérisation des épluchures de pomme de terre

$$\rho_{app} = \frac{m}{V} \quad (4.3)$$

Avec:

ρ : la masse volumique apparente (g/cm³),

m : la masse des épluchures de pomme de terre (g),

V : le volume occupé par les épluchures de pommes de terre dans éprouvette (cm³).

La masse volumique apparente obtenue est de $\rho_{app} = 1,78 \text{ g/cm}^3$.

4.3.4 Détermination de la masse volumique réelle

Pour déterminer la masse volumique réelle $\rho_{réelle}$ des épluchures de pomme de terre, un pycnomètre de volume $V_0=5 \text{ mL}$ a été utilisé. Nous avons introduit, dans ce dernier, une masse m_0 de biosorbant. Nous avons ensuite rempli ce pycnomètre avec un volume V_M de méthanol de masse volumique $\rho_M = 0,792 \text{ g/cm}^3$. Le méthanol a été choisi pour sa propriété à occuper le vide entre les particules sans mouiller l'adsorbant. La masse de méthanol m_M ajoutée a été déterminée par pesée.

La masse volumique réelle est déterminée par la relation (4.4).

$$\rho_{réelle} = \frac{m_0}{V_0 - V_M} = \frac{m_0}{V_0 - \left(\frac{m_M}{\rho_M}\right)} \quad (4.4)$$

Avec:

$\rho_{réelle}$: la masse volumique réelle (g/cm³),

m_0 : la masse des épluchures de pommes de terre dans le pycnomètre (g),

m_M : la masse de méthanol ajouté dans le pycnomètre (g),

V_0 : le volume du pycnomètre (cm³),

V_M : le volume de méthanol ajouté dans le pycnomètre (cm³).

ρ_M : la masse volumique du méthanol ajouté dans le pycnomètre (g/cm³).

La masse volumique réelle des épluchures de pommes de terre est de $\rho_{réelle} = 1,89 \text{ g/cm}^3$.

4.3.5 Détermination du pH d'équilibre

Le pH (potentiel Hydrogène) est une mesure de l'activité chimique des ions hydrogène (H⁺) présents en solution. La détermination du pH d'un adsorbant permet de connaître son apport d'acidité ou de basicité lorsqu'il est mis en contact avec une solution aqueuse.

La procédure adoptée pour la mesure du pH, selon la norme NSX 31-103, consiste à mettre en solution, sous agitation continue de 500 tr/min, 5g d'adsorbant avec 50mL d'eau distillée et ce,

Chapitre 4: Préparation et caractérisation des épiluchures de pomme de terre

pendant 30 minutes. Après décantation de 48 heures, le pH du surnageant est mesuré à l'aide d'un pH-mètre (Hanna Instruments, pH 210) muni d'une électrode combinée verre, Ag, AgCl.

Le pH d'équilibre des épiluchures de pommes de terre est $\text{pH}_{\text{équi}} = 6,77$.

4.3.6 Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH au point de charge nulle, noté pH_{zpc} , représente la valeur du pH pour laquelle la surface externe de l'adsorbant est électriquement neutre. Cette valeur caractérise l'adsorbant et permet d'expliquer l'influence du pH sur l'adsorption. Cela permet de déterminer le caractère plutôt acide ou basique d'un adsorbant et de connaître, selon le pH de la solution, quelle charge de surface nette il va présenter. Étant déterminé par des mesures électrocinétiques, il est aussi appelé point isoélectrique .

Pour déterminer le pH_{zpc} , des volumes de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01M), dont le pH a été ajusté avec des ajouts de quelques gouttes d'une solution aqueuse de NaOH ou de HCl, de façon à balayer le domaine de pH allant de 2 à 14, ont été mis en contact avec 0,8g d'épiluchures de pomme de terre. Après 5h de contact sous agitation continue, le pH final de chaque surnageant a été mesuré. La figure (4.5) donne l'évolution du pH final en fonction du pH initial pour le biosorbant choisi.

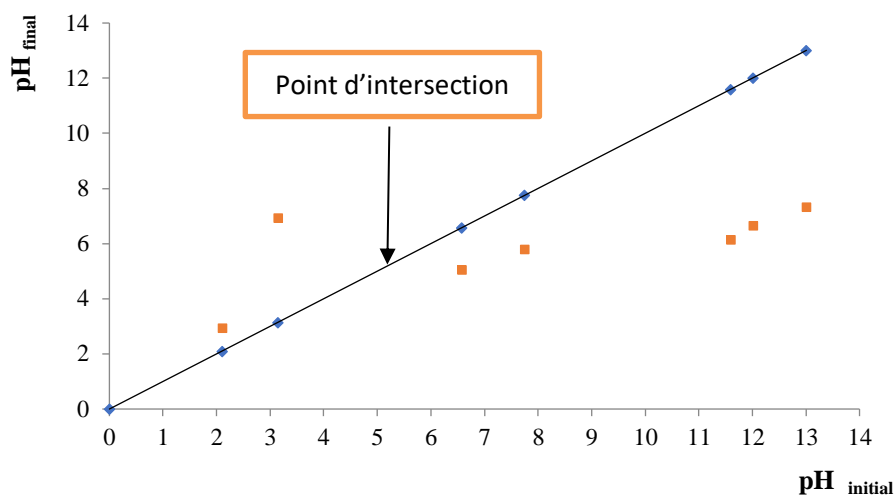


Figure 4.5: pH au point de charge nulle des épiluchures de pomme de terre.

L'intersection de la bissectrice avec la courbe expérimentale exprimant l'évolution du pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$ nous donne la valeur du pH au point de charge nulle (pH_{pzc}).

Le pH_{zpc} des épiluchures de pomme de terre ainsi déterminé est $\text{pH}_{\text{zpc}} = 5,59$

Chapitre 4: Préparation et caractérisation des épluchures de pomme de terre

4.3.7 Détermination de la surface spécifique

La taille, la forme, la composition minéralogique et l'état de surface des grains sont des facteurs pouvant influencer la surface spécifique d'un matériau. Cette dernière représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, elle est exprimée en m²/g.

Cette grandeur a été déterminée en utilisant la méthode d'adsorption du bleu de méthylène en utilisant comme méthode d'analyse la colorimétrie. L'appareil utilisé est un colorimètre numérique de marque Fisherbrand. L'instrument mesure en mode d'absorbance et de % de transmission ainsi qu'en mode de cinétique simple, permettant ainsi de déterminer les changements d'absorbance en fonction de la durée et des vitesses de réaction. Il est doté d'une roue rotative codée en couleur contenant des filtres fonctionnant à des longueurs d'onde de 440, 470, 490, 520, 550, 580, 590 et 680 nm.

a. Description de la méthode d'analyse

Les dosages colorimétriques s'appuient sur la loi de Beer-Lambert (équation 4.5).

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (4.5)$$

Avec:

A : l'absorbance de la solution sans unité,

ε : le coefficient d'extinction molaire (L/mole.cm),

l : la longueur de cuve traversée par la lumière (cm),

C : la concentration molaire (mole/L).

Pour réaliser un dosage colorimétrique, certaines conditions doivent être remplies :

- la réaction doit donner une coloration ou une opacité proportionnelle à la concentration,
- la coloration ou l'opacité doit être stable le temps de faire les mesures,
- le composé à analyser doit être en très faible concentration (sinon diluer),
- une gamme d'étalonnage doit être réalisée dans les mêmes conditions physico-chimiques que les essais,
- la longueur d'onde du colorimètre doit être celle qui permet la plus forte absorbance possible.

Si ces premières conditions sont remplies, un dosage colorimétrique peut être possible.

Pour la mesure des différentes concentrations en bleu de méthylène avant et après adsorption sur épluchures de pomme de terre, une courbe reliant l'absorbance et la concentration de la substance étudiée $A=f(C)$ (courbe d'étalonnage) devait être établie. L'établissement de cette dernière est assujettie à la détermination, au préalable, de la longueur d'onde d'absorption maximale du bleu de méthylène en colorimétrie. Pour ce faire, nous avons alors procédé à un

Chapitre 4: Préparation et caractérisation des épluchures de pomme de terre

balayage spectral entre 440nm et 680 nm d'une solution à 10mg/L en bleu de méthylène. La longueur d'onde d'absorption maximale trouvée est $\lambda_{max} = 590nm$.

Dans le cas du bleu de méthylène, la courbe d'étalonnage a été réalisée, à une longueur d'onde de 590nm, pour une série de solutions de bleu de méthylène de concentration allant de 3 à 30 mg/L (figure 4.6).

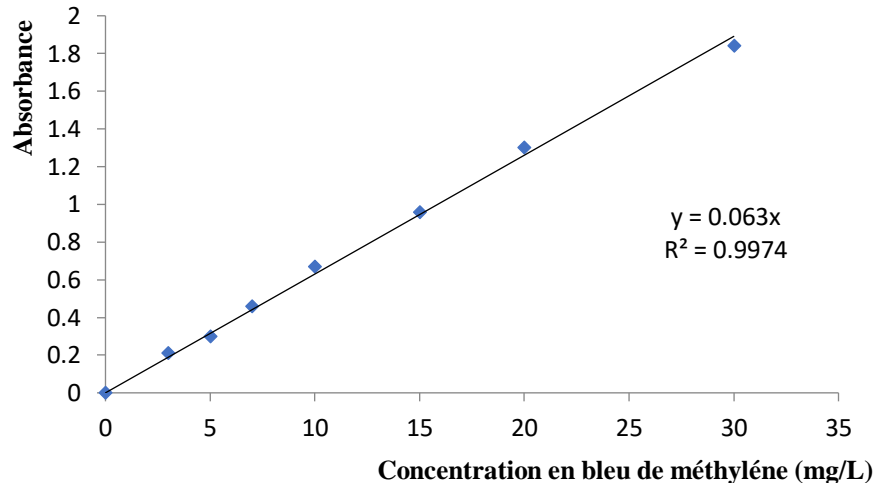


Figure 4.6: Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène.

Après détermination du temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant (0,5g d'épluchures de pomme de terre) et l'adsorbat (10mg/L en Bleu de Méthylène) et de la quantité maximale (Q_m) adsorbée en Bleu de Méthylène (2,45mg/g), nous pouvons, par le biais de la relation 4.6, calculer la surface spécifique *S* des épluchures de pomme de terre.

$$S = Q_{BM} \cdot N_a \cdot S_{BM} \quad (4.6)$$

Avec:

S : la surface spécifique de l'adsorbant (m^2/g),

Q_{BM} la quantité maximale en Bleu de Méthylène adsorbé (mole/g),

N_a : le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$),

S_{BM} : l'aire occupée par une molécule de Bleu de Méthylène (130\AA^2), Hang et Brindley (1970).

Les calculs aboutissent à la valeur de la surface spécifique suivante :

$$S = 5,97 \text{ m}^2/\text{g}$$

Chapitre 5:
Adsorption du Bleu de
Méthylène et du Rouge
Bezacryl sur les épluchures
de pomme de terre

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épluchures de pomme de terre

5.1 Introduction

Dans un souci à la fois de protection de l'environnement, de gestion et de valorisation d'un déchet issu de l'industrie agroalimentaire (les épluchures de pomme de terre), nous nous sommes penchés sur l'étude de l'adsorption de deux polluants de type colorants cationiques que sont le Bleu de Méthylène et le Rouge Bezacryl sur ce type de biomatériau. Avec une production annuelle de 4,5 millions de tonnes de pommes de terre et une consommation de 111kg par habitant et par an, nous pouvons aisément imaginer la quantité importante d'épluchures de pomme de terre rejetées dans la nature.

5.2 Adsorption des colorants sur les épluchures de pomme de terre

5.2.1 Etablissement des courbes d'étalonnage

Les concentrations en colorants mesurées avant et après contact sur le support choisi est la technique de colorimétrie à l'aide d'un appareil de marque Fisherbrand.

L'établissement des courbes d'étalonnage nécessite, au préalable, la connaissance de la longueur d'onde d'absorption maximale du soluté. Pour ce faire, nous avons effectué un balayage spectral entre 440nm et 680 nm de solutions à 10mg/L en Bleu de Méthylène et en Rouge Bezacryl.

Les longueurs d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) sont données dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1: Longueurs d'onde d'absorption maximale des colorants utilisés.

Nature du colorant	λ_{max} (nm)
Bleu de Méthylène	590
Rouge Bézacryl	520

La courbe d'étalonnage, représentant la variation de l'absorbance (A) en fonction la concentration initiale en colorant d'une série de solutions de concentrations connues, obtenues par dilution d'une solution mère de 100 mg/L en colorant, a été ensuite établie à cette valeur de λ_{max} par colorimétrie. Les figures 5.1 et 5.2 schématisent les résultats ainsi obtenus.

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épiluchures de pomme de terre

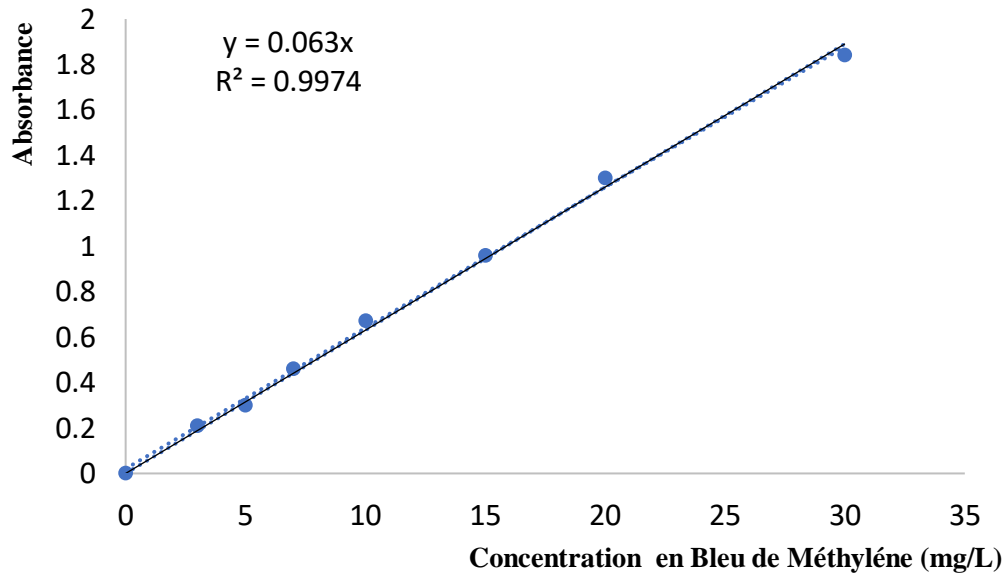


Figure 5.1 : Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène.

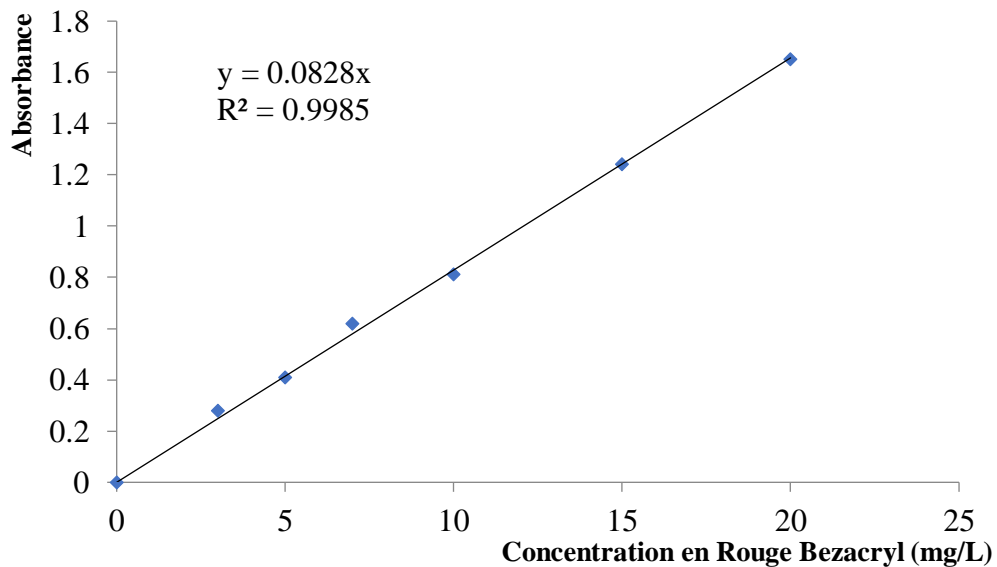


Figure 5.2 : Courbe d'étalonnage du Rouge Bezacryl.

5.2.2 Essais d'adsorption des colorants

Les essais d'adsorption, en mode batch, ont consisté en la mise en contact d'une masse bien connue de biomatériau, préalablement séché à 105°C, avec des volumes de 100 mL de solutions de colorants prises à la concentration de 10mg/L. Le meilleur contact solide-liquide a été assuré par une agitation continue sous une vitesse de 500 tr/min (figure 5.3). Après adsorption, des échantillons sont prélevés à des temps bien déterminés, centrifugés avec une centrifugeuse de type marque Sigma pendant 30 min à une vitesse fixée de 4000rpm, filtrés sur filtre seringue

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épiluchures de pomme de terre

(0,45 μ m) puis analysés par colorimétrie aux longueurs d'onde d'absorption maximale précédemment déterminées..

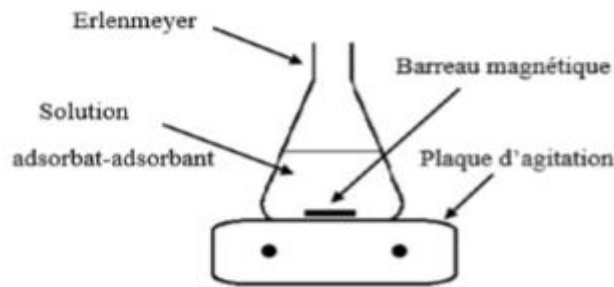


Figure 5.3 : Dispositif expérimental utilisé en adsorption en mode batch.

a. Cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épiluchures de pomme de terre.

a.1 Le Bleu de Méthylène

Reconnu pour son fort pouvoir colorant, il est très largement employé en laboratoire comme marqueur histologique et comme indicateur coloré des réactions d'oxydoréduction. Inscrit sur la liste des médicaments essentiels, on lui prête aussi bon nombre de propriétés pharmacologiques. Autrefois, le bleu de méthylène était fortement apprécié pour ses qualités antiseptiques et antipaludiques et servait d'antidote contre certains poisons. Aujourd'hui, il sert surtout au traitement de maladies du système circulatoire (méthémoglobinémie, chocs septiques, vasoplégie...) mais, c'est une tout autre propriété qui a été mise en avant dans une étude menée par des chercheurs américains (Xiong et al. 2017). Par sa capacité à piéger efficacement les radicaux libres, le bleu de méthylène est un puissant antioxydant et par extension, peut-être, une excellente molécule anti-âge. Le tableau 5.2 donne quelques caractéristiques physicochimiques de ce colorant.

a.2 Le Rouge Bezacryl

C'est un colorant basique approprié pour les fibres de polyacrylonitrile ainsi que pour les fibres de polyester avec une modification cationique. L'ensemble des caractéristiques physicochimiques de ce colorant est donné en tableau 5.3.

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épluchures de pomme de terre

Tableau 5.2: Caractéristiques physicochimiques du Bleu de Méthylène.

Nom IUPAC	Chlorure de bis- (diméthylamino) - 3, 7 phénazathionium
Structures moléculaire	
Type	Cationique
Température de fusion (°C)	180
Solubilité (g/L) à 20 °C	50 dans l'eau 10 dans l'éthanol
Formule chimique brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse molaire (g/mole)	319,85

Tableau 5.3: Caractéristiques physicochimiques du Rouge Bezacryl.

Nom IUPAC	N-Benzyl-4-[(1,4-diméthyl-1,5-dihydro-1,2,4-triazol-1-ium-5-yl)diazenyl]-N-méthylaniline, bromide
Structures moléculaire	
Type	Cationique
Solubilité (g/L) à 30 °C	80 dans l'eau
Formule chimique brute	C ₁₈ H ₂₁ BrN ₆
Masse molaire (g/mole)	401,30
Synonyme	Basic Red 46

a.3 Détermination du temps d'équilibre

Le tableau 5.4 met en relief les conditions opératoires choisies pour un bon déroulement des cinétiques d'adsorption.

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épluchures de pomme de terre

Tableau 5.4 : Conditions opératoires d'adsorption des colorants sur les épluchures de pomme de terre.

Masse de l'adsorbant (g)	0,5
Granulométrie (µm)	≤ 100
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	10
Volume de la solution de colorant (mL)	100
Température (°C)	14 ±1
pH de la solution mélange solide-liquide	pH libre
Temps de contact (min)	0-120
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

La quantité Q_t adsorbée (mg/g) à l'instant t , ainsi que le taux d'élimination E (%) sont calculés respectivement à partir des équations (5.1) et (5.2)

$$Q_t = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) \cdot V \quad (5.1)$$

Avec:

Q_t : la quantité de colorant adsorbée à l'instant t (mg/g),

C_0 : la concentration initiale de colorant (mg/L),

C_t : la concentration en colorant à l'instant t (mg/L),

m : la masse des épluchures de pomme de terre utilisée (g).

$$E = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (5.2)$$

Avec:

E : le taux d'élimination (%),

C_0 : la concentration initiale de colorant (mg/L),

C_t : la concentration en colorant à l'instant t (mg/L).

La figure 5.4 met en relief les résultats de la cinétique d'adsorption des deux colorants pris à la concentration de 10mg/L sur une masse d'épluchures de pomme de terre de 0,5g.

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épiluchures de pomme de terre

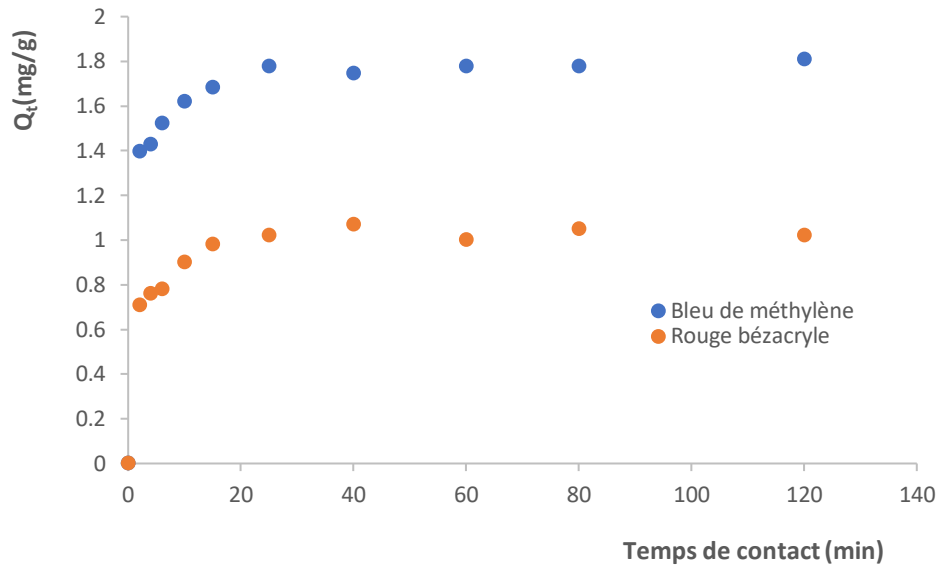


Figure 5.4: Cinétiques d'adsorption des colorants sur les épiluchures de pomme de terre ($C_0=10$ mg/L ; $m=0,5$ g ; $V=100$ mL ; $T=14 \pm 1^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

De ces deux courbes, il apparaît que le Bleu de Méthylène s'adsorbe mieux que le Rouge Bezacryl. Le taux d'élimination y est plus important (tableau 5.5). Cela pourrait s'expliquer par la différence de taille et par la nature des molécules à l'échelle microscopique.

Tableau 5.5 : Quantités adsorbées et taux d'élimination des polluants à l'équilibre.

Colorant	Bleu de méthylène	Rouge Bézacryl
$Q_{e,exp}$ (mg/g)	1,77	1,02
E (%)	75,03	55,26
Le temps d'équilibre(min)	20	20

L'allure des courbes obtenues permet de mettre en évidence deux phases:

-La première phase très courte est caractérisée par des taux d'élimination importants. En effet, au bout de 5 minutes de contact les épiluchures de pomme de terre ont retenu 64% de BM et 42% de RB.

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épiluchures de pomme de terre

-La deuxième phase, relativement longue, est caractérisée par des taux d'élimination qui progressent lentement jusqu'à la saturation. Elle correspond à l'établissement d'un pseudo équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

a.3.1 Modélisation des cinétiques d'adsorption

La modélisation a pour but la comparaison des résultats expérimentaux avec ceux calculés en utilisant des modèles théoriques qui décrivent au mieux les phénomènes étudiés.

La modélisation des cinétiques d'adsorption s'est faite sur la base de deux modèles : le modèle de pseudo-premier ordre (équation 3.9) et le modèle de pseudo-second ordre (équation 3.11) en utilisant la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963). Les résultats obtenus sont schématisés par les courbes des figures 5.5 et 5.6.

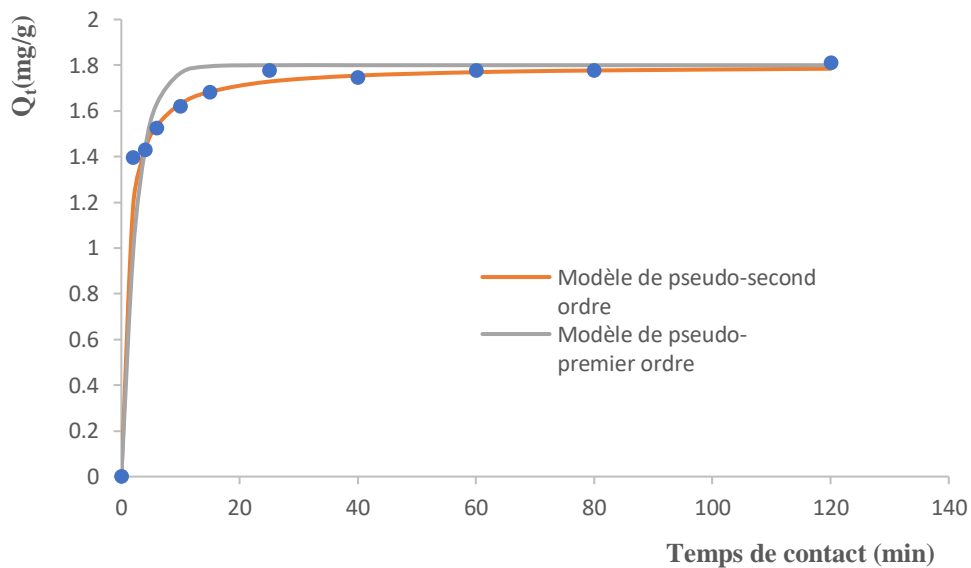


Figure 5.5: Modélisation de la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les épiluchures de pomme de terre ($C_0=10$ mg/L ; $m=0,5$ g ; $V=100$ mL ; $T=14 \pm 1$ °C ; $w=500$ tr/min).

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épluchures de pomme de terre

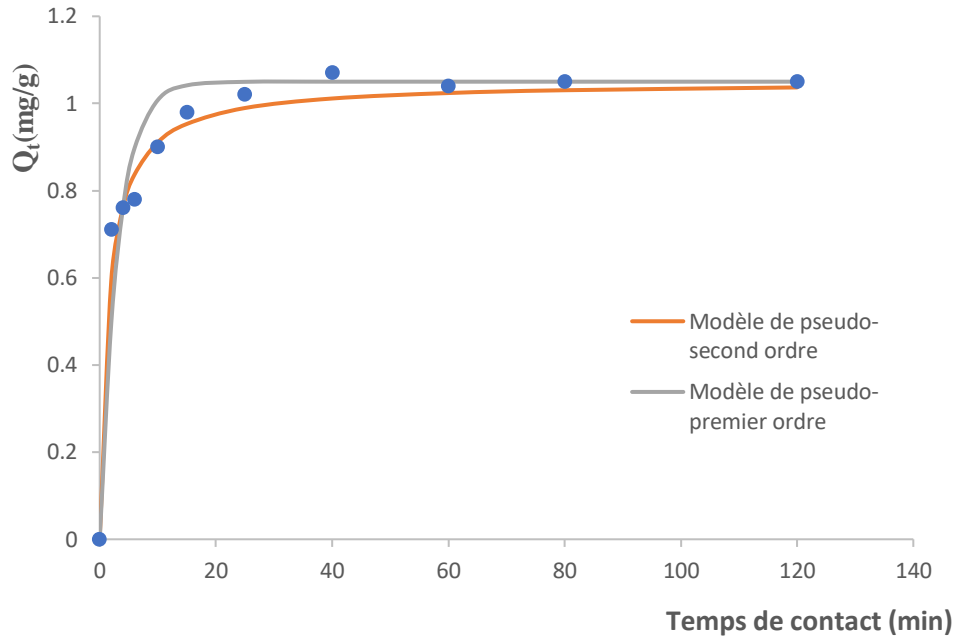


Figure 5.6: Modélisation de la cinétique d'adsorption de Rouge Bézacryl sur les épluchures de pomme de terre ($C_0=10$ mg/L ; $m=0,5g$; $V=100$ mL ; $T=14 \pm 1^\circ C$; $w=500$ tr/min).

Les paramètres cinétiques, déduits des deux modèles, sont résumés dans le tableau 5.6.

Tableau 5.6: Paramètres cinétiques des modèles appliqués.

Modèle de pseudo premier ordre		
Nature de Colorant	Bleu de Méthylène	Rouge Bézacryl
k_1 (min^{-1})	0,395	0,322
$Q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	1,770	1,020
$Q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	1,807	1,048
R^2	0,9762	0,9648
Modèle de pseudo second ordre		
Nature de Colorant	Bleu de Méthylène	Rouge Bézacryle
k_2 (g/mg.min)	0,534	0,623
$Q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	1,770	1,020
$Q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	1,784	1,036
R^2	0,9982	0,9804

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épluchures de pomme de terre

D'après les figures 5.5 et 5.6 et le tableau 5.6, la quantité adsorbée à l'équilibre déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée par le modèle de pseudo second ordre. Ce dernier est donc celui qui modélise au mieux les résultats expérimentaux obtenus. Ce modèle simule les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et la fixation lente sur les sites d'énergie.

a.3.2 Modélisation de la diffusion

Le calcul des coefficients de transfert de matière se fait par l'exploitation de la cinétique d'adsorption en ne considérant que les premiers points de l'évolution de cette cinétique. L'étape limitante peut être la diffusion externe ou la diffusion interne. Pour ce faire, les équations 3.15 et 3.17 ont été appliquées. Cette modélisation, pour les différents mélanges solide-liquide considérés, est schématisée par les courbes des figures 5.7, 5.8, 5.9 et 5.10.

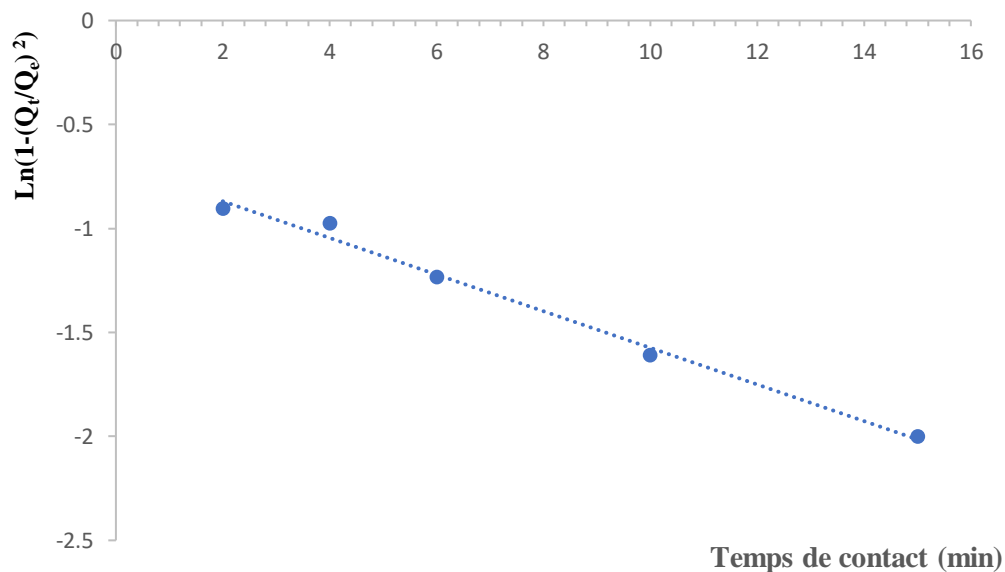


Figure 5.7 : Application du modèle de diffusion interne à la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les épluchures de pomme de terre ($C_0 = 10$ mg/L).

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épiluchures de pomme de terre

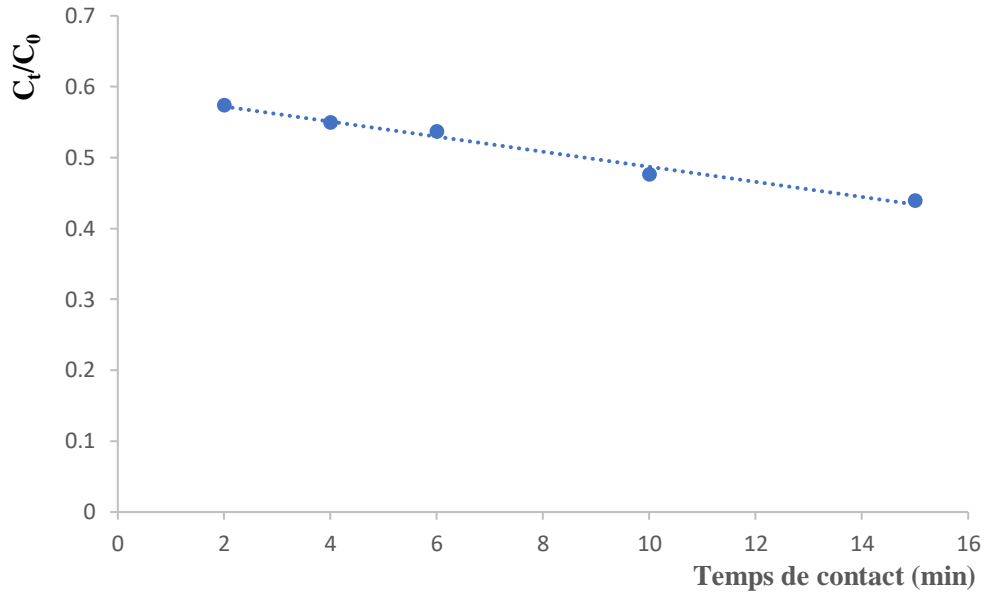


Figure 5.8 : Application du modèle de diffusion externe à la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les épiluchures de pomme de terre ($C_0 = 10$ mg/L).

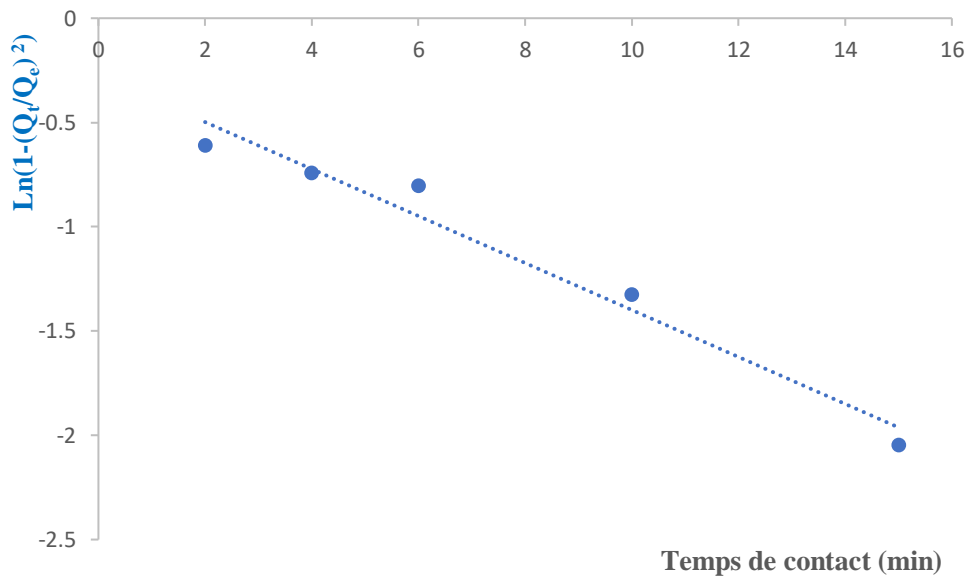


Figure 5.9 : Application du modèle de diffusion interne à la cinétique d'adsorption du Rouge Bezacryl sur les épiluchures de pomme de terre ($C_0 = 10$ mg/L).

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épiluchures de pomme de terre

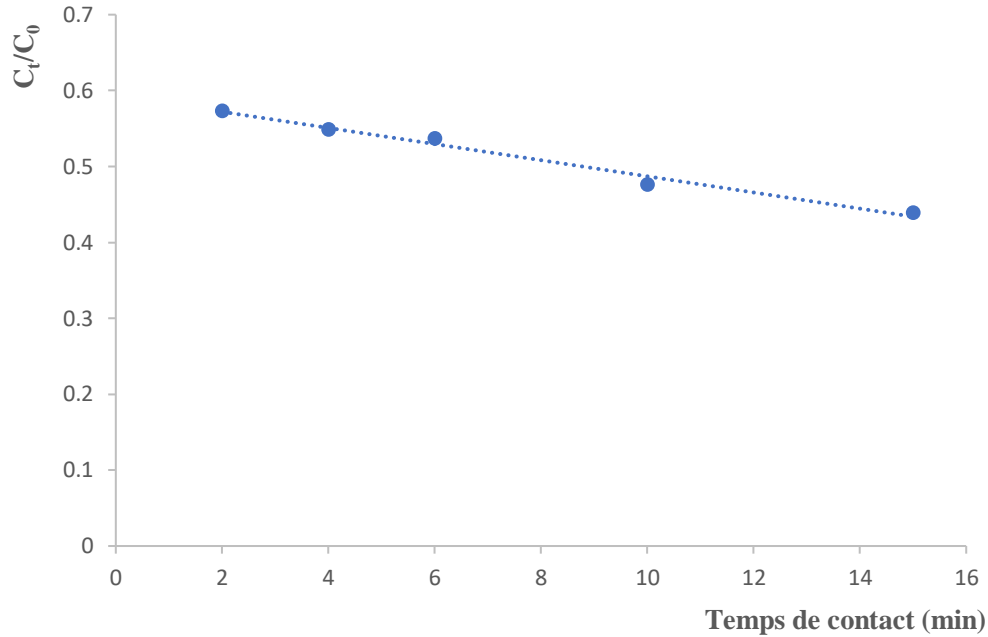


Figure 5.10 : Application du modèle de diffusion externe à la cinétique d'adsorption du Rouge Bezacryl sur les épiluchures de pomme de terre ($C_0 = 10$ mg/L).

Les résultats issus de ces modélisations sont mis en relief dans le tableau 5.7.

Tableau 5.7 : Valeurs des coefficients de transfert de matière externe et interne.

Colorant	Coefficient de transfert de matière interne		Coefficient de transfert de matière externe	
	K_i (m^2/s)	R^2	K_e (m/s)	R^2
Bleu de Méthylène	$2,2410^{-11}$	0,9907	$2,110^{-8}$	0,9554
Rouge Bézacryl	$2,8510^{-11}$	0,9828	210^{-8}	0,9665

D'après les résultats des calculs effectués, il semblerait que la diffusion interne soit l'étape limitante de ce processus d'adsorption et ce, quelle que soit nature de l'adsorbat utilisé. Ceci nous mène à dire que la résistance au sein du film entourant la particule solide est négligeable, ce qui peut être justifié par la vitesse d'agitation choisie.

b. Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption des colorants

L'impact de la masse d'adsorbant sur le taux d'élimination des deux colorants choisis, pris à la concentration de 10mg/L, a été défini en faisant varier cette masse entre 0,1 et 1g . Le tableau 5.8 relate les conditions opératoires des différents essais effectués.

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épiluchures de pomme de terre

Tableau 5.8: Conditions opératoires adoptées.

Masse de l'adsorbant (g)	0,1 à 1
Granulométrie de l'adsorbant (μm)	≤ 100
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	10
Volume de la solution aqueuse de colorant (mL)	100
pH de la solution aqueuse solide-liquide	Libre
Temps de contact (min)	120min
Température ($^{\circ}\text{C}$)	14 ± 1
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

La variation du taux d'élimination E (équation 5.2) en fonction de la masse d'adsorbant est schématisée par les courbes de la figure 5.11.

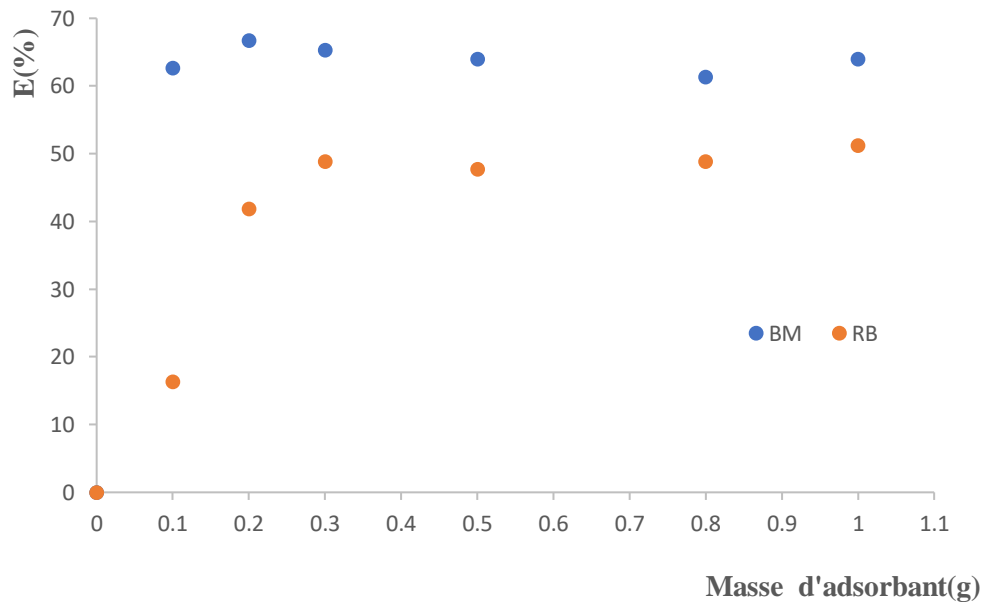


Figure 5.11 : Influence de la masse d'adsorbant sur le taux d'élimination ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$; temps de contact = 120 min ; $V = 100 \text{ mL}$; $T = 14 \pm 1^{\circ}\text{C}$; $W = 500 \text{ tr/min}$).

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épiluchures de pomme de terre

Nous constatons, d'après la figure 5.11, que le taux d'élimination du colorant augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant. Ce taux d'élimination augmente rapidement, lorsque l'on passe d'une masse d'adsorbant de 0,1 g à 0,4g. Cela est dû à l'augmentation du nombre de sites d'adsorption offerts. Au-delà de 0,4 g et pour cette concentration en colorants choisie, les épiluchures de pomme de terre ont atteint leur degré de saturation. En outre, nous remarquons que le taux d'élimination du BM reste plus important que celui enregistré pour le RB et ce, quelle que soit la masse d'adsorbant utilisée.

c. Etablissement des isothermes d'adsorption du BM et du RB

Les essais ont été réalisés sous les conditions opératoires figurant dans le tableau 5.9.

Tableau 5.9: Conditions opératoires choisies.

Masse de l'adsorbant (g)	0,5
Granulométrie (μm)	≤ 100
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	de 00 à 100
Volume de la solution aqueuse de colorant (mL)	100
pH de la solution aqueuse solide-liquide	Libre
Temps de contact (min)	120
Température ($^{\circ}\text{C}$)	14 ± 1
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

La représentation graphique de la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre (C_e) est donnée en figures 5.12 et 5.13.

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épiluchures de pomme de terre

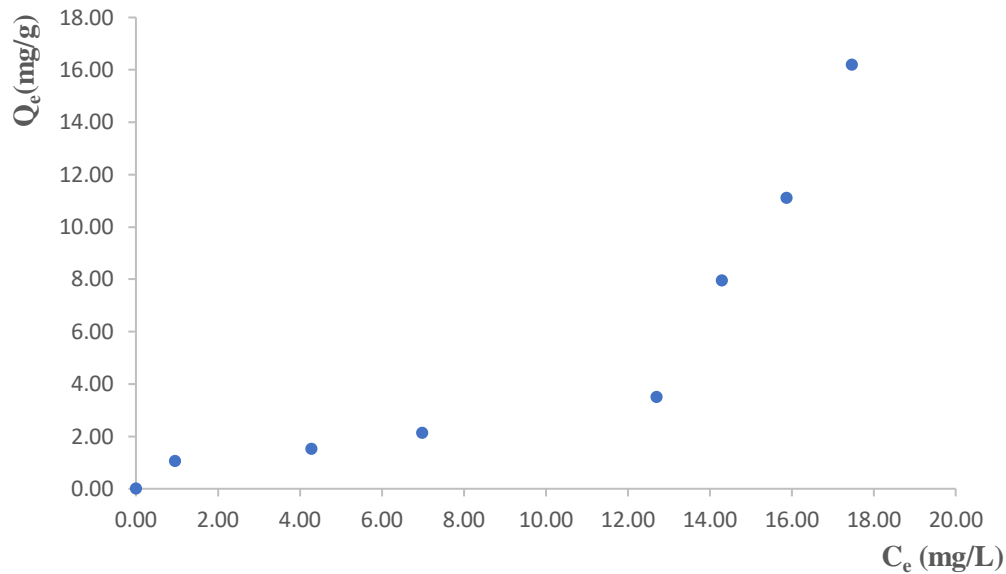


Figure 5.12 : Isotherme d'adsorption du BM sur les épiluchures de pomme de terre ($m_{\text{adsorbant}}=0,5\text{g}$; temps de contact=120min ; $V=100\text{ mL}$; $T=14\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).

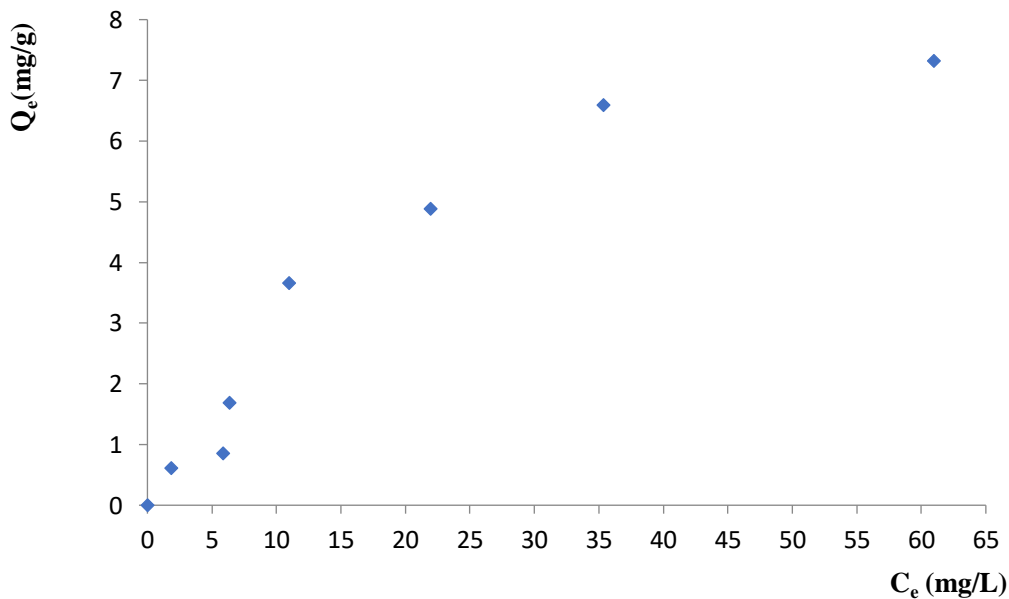


Figure 5.13: Isotherme d'adsorption du RB sur les épiluchures de pomme de terre ($m_{\text{adsorbant}}=0,5\text{g}$; temps de contact=120min ; $V=100\text{ mL}$; $T=14\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).

Afin de déterminer les différents paramètres liés aux isothermes d'adsorption, plusieurs modèles théoriques d'adsorption ont été développés pour décrire la répartition de l'adsorbant entre la phase liquide et la phase solide à l'équilibre. Dans le cadre de notre travail, trois modèles ont été testés : Le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le modèle de Dubinin–Radushkevich (figures 5.14 et 5.15). Les constantes de Freundlich et Langmuir ont été

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épiluchures de pomme de terre

déterminées en s'appuyant sur la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Levenberg et Marquardt, 1963). Les constantes de Dubinin-Radushkevich ont, quant à elles, été calculées.

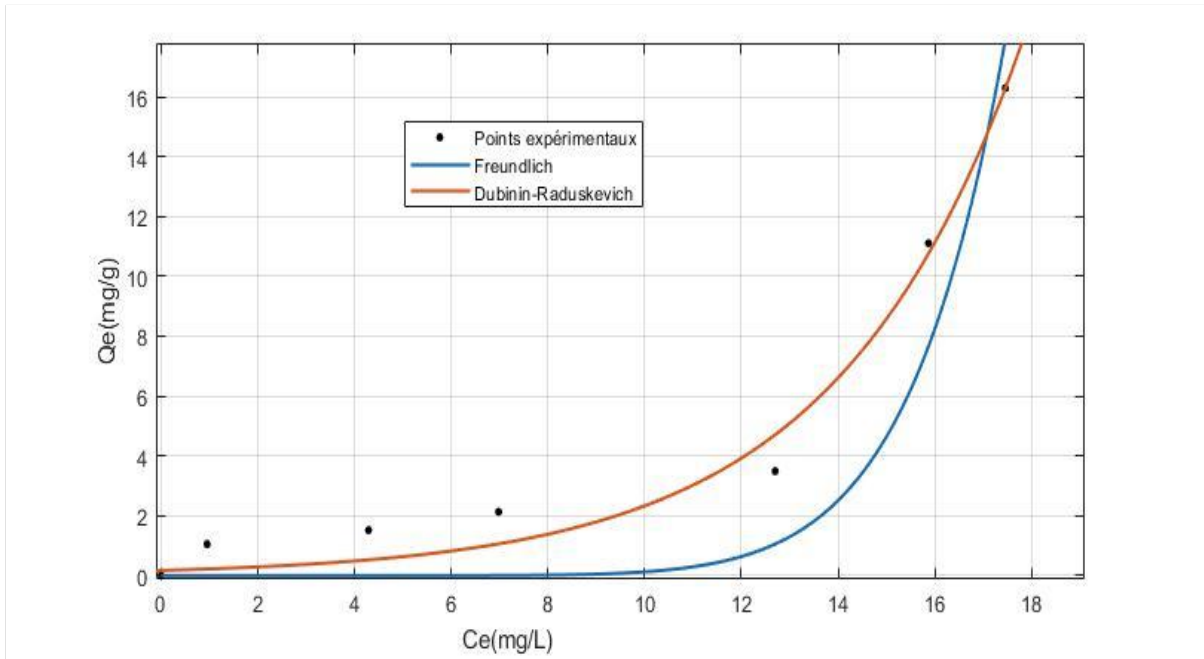


Figure 5.14 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM sur les épiluchures de pomme de terre ($m_{\text{adsorbant}}=0,5\text{g}$; temps de contact=120min ; $V=100\text{ mL}$; $T=14\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).

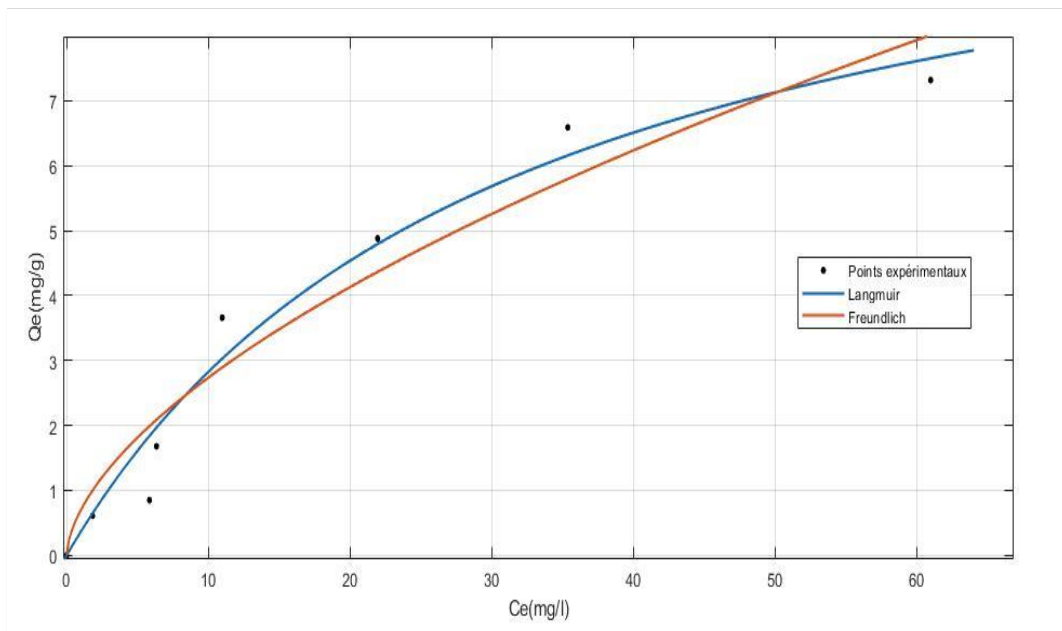


Figure 5.15 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du RB sur les épiluchures de pomme de terre ($m_{\text{adsorbant}}=0,5\text{g}$; temps de contact=120min ; $V=100\text{ mL}$; $T=14\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épiluchures de pomme de terre

L'ensemble des paramètres, déterminés à partir des trois modèles appliqués, sont reportés dans les tableaux 5.10 et 5.11.

Tableau 5.10: Paramètres des isothermes de Dubinin-Radushkevich et de Freundlich (Cas du BM).

Modèle de Dubinin-Radushkevich	
$Q_{m,exp}$	2,45
$Q_{m,cal}$	3,07
R^2	0,9804
$\beta_{D-R} (\text{mole}^2/\text{J}^2)$	0,1719
$E (\text{kJ/mole})$	1,705
Modèle de Freundlich	
$Q_{m,exp}$	2,45
$Q_{m,cal}$	2,11
$k_F(\text{mg/g})(\text{L/g}^{1/n})$	$1,582 \cdot 10^{-3}$
N	0,1124
R^2	0,8754

Tableau 5.11 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich (Cas du RB).

Modèle de Langmuir	
$Q_{m,exp}$	7,32
$Q_{m,cal}$	8,21
R^2	0,9686
$k_L (\text{L/mg})$	0,0325
Modèle de Freundlich	
$Q_{m,exp}$	7,32
$Q_{m,cal}$	11,52
$k_F(\text{mg/g})(\text{L/g}^{1/n})$	0,6966
N	1,683
R^2	0,9365

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épiluchures de pomme de terre

En nous basant sur les figures 5.14 et 5.15, sur les coefficients de régression obtenus et sur les quantités adsorbées obtenues par expérience et par calcul, nous pouvons dire que:

-le modèle de Dubinin-Raduskevich est celui qui simule au mieux l'isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les épiluchures de pomme de terre. En outre, l'énergie moyenne d'adsorption E (kJ/mole) trouvée à l'aide de ce modèle est inférieure à 8Kj/mole ce qui dénote d'une physisorption.

- le modèle de Langmuir est celui qui simule au mieux l'isotherme expérimentale d'adsorption du Rouge Bezacryl sur les épiluchures de pomme de terre.

d. Effet de la température

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

L'adsorption des deux colorants le BM et le RB sur les épiluchures de pomme de terre a été étudiée à trois températures différentes sous les conditions mentionnées dans le tableau 5.12.

Tableau 5.12 : Conditions opératoires appliquées.

Masse de l'adsorbant (g)	0,5
Granulométrie (μm)	≤ 100
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	10
Volume de la solution aqueuse de colorant (mL)	100
Temps de contact (min)	120
Température d'expérience ($^{\circ}\text{C}$) (Cas du BM)	5,6 ; 15 et 19,9
Température d'expérience ($^{\circ}\text{C}$) (Cas du RB)	6,5 ; 15,2 et 20,3
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

Les résultats expérimentaux qui décrivent l'influence de la température sur l'adsorption sont illustrés par les tableaux 5.13 et 5.14.

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les
épluchures de pomme de terre

Tableau 5.13 : Influence de la température sur la quantité adsorbée (Q_e) et sur le taux d'élimination ($E(\%)$): Cas du BM.

Température (°C)	Q_e (mg/g)	E (%)
5,6	1,841	82,85
15,0	1,650	74,28
19,9	1,523	68,57

Tableau 5.14 : Influence de la température sur la quantité adsorbée (Q_e) et sur le taux d'élimination ($E(\%)$): Cas du RB.

Température (°C)	Q_e (mg/g)	E (%)
6,5	1,146	61,04
15,2	1,073	57,14
20,3	1,024	54,55

A partir des équations (5.3), (5.4) et (5.5), les grandeurs thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 peuvent être déterminées.

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (5.3)$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \quad (5.4)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5.5)$$

Avec:

K_d : la constante de distribution de l'adsorption,

R : la constante des gaz parfaits (J/mole/K),

T : la température (K),

ΔH^0 : la variation de l'enthalpie standard d'adsorption (J/mole),

ΔS^0 : la variation de l'entropie standard d'adsorption (J/mole/K),

C_0 : la concentration initiale de la solution BM ou RB (mg/L),

C_e : la concentration de la solution BM ou RB à l'équilibre (mg/L),

ΔG^0 : la variation de l'énergie libre d'adsorption (J/mole).

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épiluchures de pomme de terre

Le tracé de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ aboutit aux courbes des figures 5.16 et 5.17.

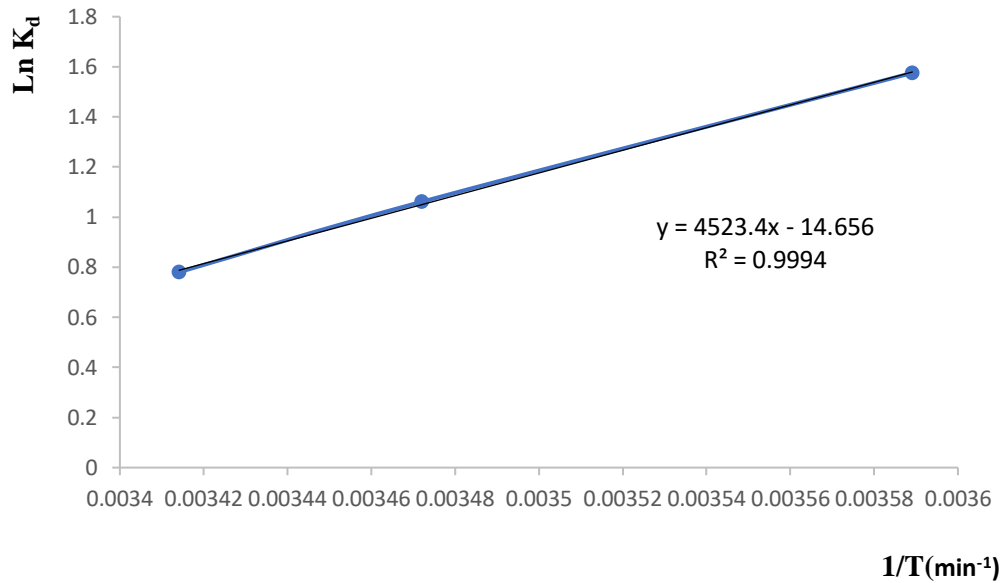


Figure 5.16: Influence de la température sur l'adsorption du BM sur les épiluchures de pomme de terre ($m_{\text{adsorbant}}=0,5\text{g}$; $C_0=10\text{mg/L}$; Temps de contact = 120 min ; $w = 500$ tr/min ; $V=100$ mL).

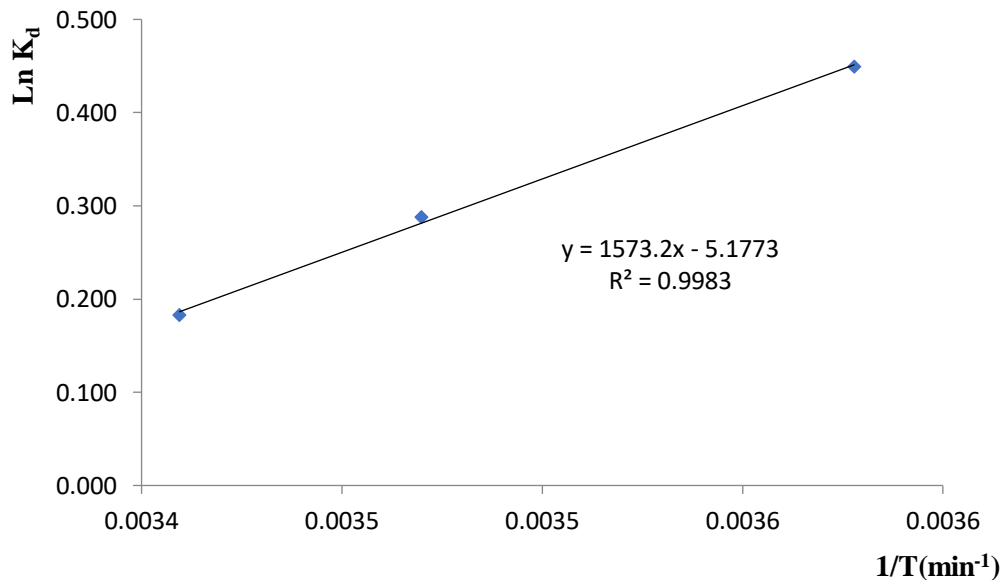


Figure 5.17: Influence de la température sur l'adsorption du RB sur les épiluchures de pomme de terre ($m_{\text{adsorbant}}=0,5\text{g}$; $C_0=10\text{mg/L}$; Temps de contact = 120 min ; $w = 500$ tr/min ; $V=100$ mL).

Le tableau 5.15 regroupe l'ensemble des paramètres thermodynamiques déterminés.

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épluchures de pomme de terre

**Tableau 5.15 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du BM et du RB sur les
épluchures de pomme de terre.**

Nature du colorant	BM			RB		
ΔS^0 (J/mole/K)	-121,79			-43,04		
ΔH^0 (kJ/mole)	-35,589			-13,08		
T (K)	278,62	288,02	292,90	279,5	288, 2	293,3
ΔG^0 (J/mole)	- 3656,32	-2511,49	-1917,15	-1047,80	-673,34	-453,83

Suite à ces calculs, nous pouvons conclure que notre système d'adsorption est thermodynamiquement possible puisque les valeurs de l'énergie libre de Gibbs sont négatives. Les valeurs négatives de l'enthalpie indiquent que le phénomène étudié est exothermique et que nous sommes en présence d'une physisorption ($\Delta H^0 < 40$ kJ/mole).

e. Étude de l'influence du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant et sur la forme chimique de l'adsorbat.

Pour étudier l'influence de ce paramètre, les essais ont été réalisés sous les conditions opératoires figurant dans le tableau 5.16.

Tableau 5.16: Conditions opératoires appliquées.

Masse de l'adsorbant (g)	0,5
Granulométrie (μm)	≤ 100
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	10
Volume de la solution aqueuse de colorant (mL)	100
pH de la solution	2 à 12
Temps de contact (min)	120
Température (°C)	15 ± 1
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épiluchures de pomme de terre

Les figures 5.18 et 5.19 schématisent les résultats expérimentaux obtenus.

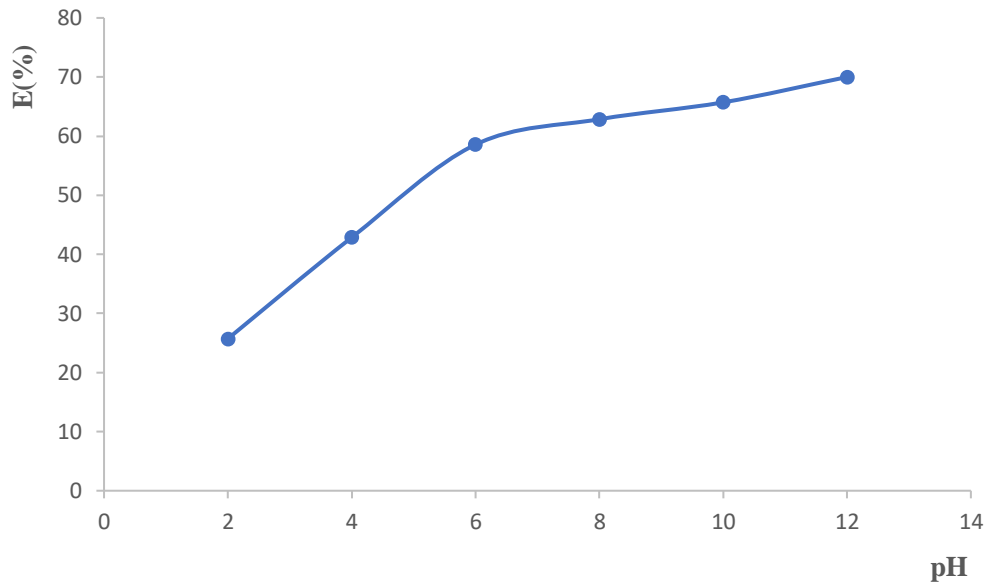


Figure 5.18: Influence du pH sur l'adsorption du BM sur les épiluchures de pomme de terre ($m_{\text{adsorbant}}=0,5\text{g}$; $C_0=10\text{mg/L}$; Temps de contact = 120 min ; $w = 500 \text{ tr/min}$; $V=100 \text{ mL}$).

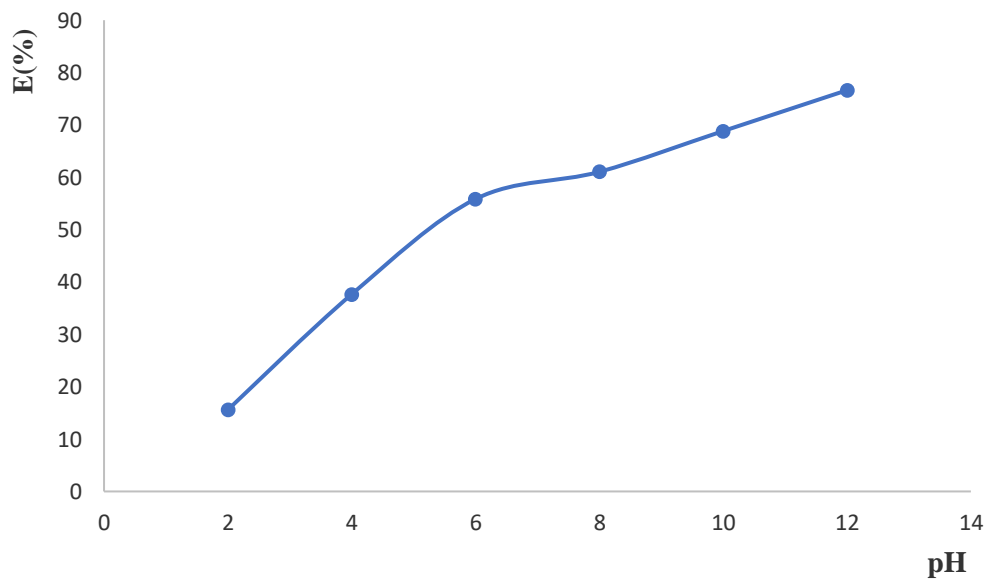


Figure 5.19: Influence du pH sur l'adsorption du RB sur les épiluchures de pomme de terre ($m_{\text{adsorbant}}=0,5\text{g}$; $C_0=10\text{mg/L}$; Temps de contact = 120 min ; $w = 500 \text{ tr/min}$; $V=100 \text{ mL}$).

Afin de mieux comprendre le phénomène et le rapport entre la variation du pH et l'adsorption de ces deux colorants sur les épiluchures de pomme de terre, nous pouvons nous référer au tableau 5.17 .

Chapitre 5: Adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Bezacryl sur les épluchures de pomme de terre

Tableau 5.17: Comparaison entre le pH d'équilibre et le pH au point de charge nulle.

Epluchures de pomme de terre	
pH d'équilibre	6,77
pH au point de charge nulle (pH_{zpc})	5,59

Pour des valeurs de pH inférieures à pH_{zpc}, la surface de l'adsorbant est chargée positivement et pour des valeurs de pH supérieures à pH_{zpc}, la surface est chargée négativement (Yang, 2003; Yedla et Dikshit, 2005). Dans notre cas d'étude, la surface des épluchures de pomme de terre est chargée négativement (tableau 5.17) et les colorants utilisés sont des colorants cationiques . Le mécanisme engagé dans ce phénomène d'adsorption est donc du à des forces de type électrostatique.

5.3 Conclusion

Dans notre pays, les épluchures de pommes de terre sont générées en grandes quantités par l'industrie agroalimentaire. Les résultats obtenus lors de cette étude montrent l'efficacité de ces matériaux en particulier en matière de dépollution des milieux aqueux contaminés par des colorants de type pharmaceutique et de type colorant textile.

Avec seulement 0,5g d'épluchures de pomme de terre non traitées, nous avons pu éliminer plus de 70% en Bleu de Méthylène et plus de 50% en Rouge Bézacryl pris tous deux à une concentration de 10ppm. Ce travail n'est pas une fin en soi. Il se doit d'être poursuivi pour atteindre une valorisation issue de techniques simples et peu onéreuses.

Conclusion générale

Ce Projet de Fin d'Etudes est une contribution à la valorisation d'un déchet ménager issu de l'industrie agricole: Les épluchures de pomme de terre. Cette étude a porté d'une part, sur la préparation et la caractérisation de ce biomatériau et d'autre part, sur l'application de ce support pour l'adsorption de polluants, type colorants, susceptibles d'être présents dans les eaux à savoir : le Bleu de Méthylène et le Rouge Bezacryl et ce, dans un souci de protection de l'environnement.

La caractérisation de ce biomatériau s'est faite à l'aide de plusieurs techniques d'investigation normées (taux d'humidité, masse volumique, porosité, pH, pH au point de charge nulle et surface spécifique).

Les essais d'adsorption, en mode batch, ont permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres (temps de contact, concentration initiale des colorants, masse d'adsorbant, pH initial de la solution et température) sur la capacité sorptionnelle des épluchures de pomme de terre.

Il ressort de ce travail de recherche les observations suivantes :

- Les cinétiques d'adsorption sont rapides. L'équilibre est atteint après 20 minutes seulement de contact adsorbat-adsorbant,
- Le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit au mieux les cinétiques d'adsorption des deux colorants sur les épluchures de pomme de terre,
- Le taux d'élimination augmente rapidement lorsque l'on passe d'une masse d'adsorbant de 0,1 g à 0,4g. Ce taux est plus important pour le BM que pour le RB,
- La quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale en colorant. Elle passe de 1,05mg/g pour une concentration de 5mg/L à 16,2mg/g pour une concentration initiale de 100 mg/L pour le cas du BM. Par contre, pour le RB, nous assistons à une augmentation de 0,61 à 7,32 mg/g,
- L'isotherme d'adsorption du BM sur les épluchures de pomme de terre est bien décrite par le modèle de Dubinin-Raduskevich,
- L'isotherme d'adsorption du RB sur les épluchures de pomme de terre est, quant à elle, décrite par le modèle de Langmuir,
- L'étude thermodynamique indique que l'adsorption est exothermique, de nature physique et thermodynamique possible,
- La quantité adsorbée dépend fortement du pH. L'adsorption du BM et du RB sur les épluchures de pomme de terre est meilleure en milieu basique.

Conclusion générale

Cette étude a montré que l'utilisation des épluchures de pomme de terre comme adsorbant peut être une alternative très prometteuse pour le traitement des eaux chargées en colorants à faibles concentrations du fait de leurs caractéristiques sorptionnelles et de l'abondance de ce déchet agroalimentaire en Algérie.

Comme perspectives à cette recherche, d'autres paramètres doivent être considérés comme notamment le traitement, au préalable, de ces épluchures de pomme de terre. Le passage à l'échelle semi-pilote nécessite donc une étude complète en mode continu.

Il est clair que la rentabilité du procédé ne peut être définie qu'après avoir fait une étude technico-économique.

Références bibliographiques

A

- **ABDEL-HALIM**, S. H., SHEHATA, A. M. A., EL-SHAHAT M. F. Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of natural materials. *Water Research*. 2003, vol. 37, pp. 1678-1683.
- **AHALYA**, N., RAMACHANDRA, T.V., KANAMADI, R.D. Biosorption of heavy metals. *Res. J.Chem. Environ*. 2003, vol.7, pp.71–79.
- **AL-ASHEH**, S., DUVNJAK, Z. Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. *Journal of Hazardous Materials*. 1997, vol. 56, pp. 35-51.
- **AL-ASHEH**, S., BANAT, F., AL-OMARI, R., DUVNJAK, Z. Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. *Chemosphere*. 2000, vol. 41, pp. 659-665.
- **ALLEN**, S. J., GAN, Q., MATTHEWS, R., JOHNSON, P. A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology*,. 2003, vol. 88, pp. 143-152
- **ALVARES**, A.B.C., DLAPER, C., PARSONS, S.A. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters – a review. *Environ. Technol.*, 2001, vol.22, pp.409-427.
- **ANNADURAI**, G., JUANG ,R.S., LEE, D.J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials B*. 2002, vol.92, pp. 263–274.
- **ARAMI**, M., LIMAEI, N.Y., MAHMOODI, N.M., TABRIZI, N.S. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005, vol. 288, pp. 371-376.
- **ARAMI**, M., LIMAEI, N.Y., MAHMOODI, N.M., TABRIZI, N.S. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull, *Journal of Hazardous Materials B*. 2006, vol.135,pp.171–179.
- **AYDIN**, H., BULUT, Y., CIGDEM, Y. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal of Environment Management*. 2008, vol. 87, pp. 37-45.
- **AZBAR**, N., YONAR, T. , KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere*. 2004,vol. 55, pp.35-43.

B

- **BAEK**, M-H., IJAGBEMI,C.O., SE-JIN, O, DONG-SU, K. Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, vol. 176, pp.820–828.
- **BAILEY**, S.E. , OLIN, T.J., BRICKA, R.M., Adrian, D.D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.*, 1999, vol. 33, pp.2469–2479.
- **BAUDU**, M., GUIBAUD, G., RAVEAU, D., LAFRANCE, P. ; Prediction of Adsorption from Aqueous Phase of Organic Molecules as a Function of Some Physicochemical Characteristics of Activated Carbons. *Water Quality Research Journal*. 2001, vol. 36 (4), pp. 631–657.
- **BAUER**, C., JACQUES, P. , KALT, A. Photo oxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *Journal of photochemistry and photobiology A :chemistry*. 2001, vol. 140, pp.87-92.
- **BARROW**, G.M. *Physical Chemistry* 6th edition, The McGraw-Hill Companies, Inc. (1996).

- **BENAISSA**, A. Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Département de Chimie Industrielle, 2011, 168p.
- **BEN MANSOUR**, H., BOUGHZALA, O., DRIDI, D., BARILLIER, D., CHEKIRGHEDIRA, L., MOSRATI, R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*. 2011, vol.24(3), pp.209-238.
- **BROWN**, M.A. , DEVITO, S.C. Predicting azo dye toxicity. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 1993, vol.12, pp.405-414.
- **BRUNAUER**, S., EMMETT, P.H, TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938, vol.60(2), pp. 309–319.
- **BRUNAUER**, E.S. DEMING, L.S., DEMING, W. E., TELLER, E.J. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*. 1940, vol.62, pp.1723-1732.

C

- **CAPON**, M., COURILLEAU, V., VALETTE, C. *Chimie des Couleurs et des odeurs. Cultures et Techniques*, Nantes, France, Cachan E.N.S. 1993, 255p.
- **CHAMBERS**, A., PARK, C., BAKER, R.T.K., RODRIGUEZ, N.M. Hydrogen storage in graphite nanofibers. *Physical Chemistry B*. 1998, vol.102(22), pp.4253-4256.
- **COOPER**, P. Overview of the effect of environmental legislation on the UK textile wet processing industry, *J. Soc. Dyers and Colorists*. 1992, vol. 108(4), pp. 176-182.
- **COOPER**, P. *Color in Dye house Effluent*. Society of Dyers and Colorists, Wood head Publishing Limited, England. 1995, 200p.
- **COSTA**, C. H., DOS SANTOS, B. Z., YAMAMURA, A. P. G., YAMAURA, M. Adsorption isotherm of uranyl ions by fish scales of corvine. *International Nuclear Atlantic Conference - INAC*, Rio de Janeiro, R.J., Brazil, September 27 to October 2, 2009.
- **CHRISTIE**, R. *Color chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom. 2001, 205p.
- **CRINI**, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*. 2006, vol. 97, pp. 1061-1085

D

- **DEMIRBAS**, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, vol. 157, pp.220–229.
- **DERVEAUX**, G. S. Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. Thèse de doctorat, spécialité Sciences et Techniques du déchet: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. 2004, 234 p.
- **DOS SANTOS**, A., CERVANTES, F.J. , VAN LIER, J.V. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour. Technol.*, 2007, vol.98, pp.2369-2385.
- **DUBININ**, M.M., RADUSHKEVICH, L.V, 1947, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, vol.55, 331p.

E

- **ELIZALDE-GONZÁLEZ**, M.P., GEYER, W., GUEVARA-VILLA, María R.G., MATTUSCH, J., PELÀEZ-CID, A.A., WENNRICH, R. Characterization of an adsorbent prepared from maize waste and adsorption of three classes of textile dyes, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2006, vol. 278, pp.89–97.

- **ERLICH**, C., ÖHMAN, M., BJÖRNBOM, E., FRANSSON, T. H. Thermochemical characteristics of sugar cane bagasse pellets. *Fuel*. 2005, vol. 84, pp. 569-575.
- **ESPANTALEON**, A.G., NIETOA, J.A., FERNANDEZ, M., MARSAL,A. Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. *Appl. Clay Sci*. 2003, vol.24, pp. 105-110.

F

- **FARIA**, P. C. C., ORFÃO, J. J. M., PAREIRA, M. F. R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research*. 2004, vol. 38, pp. 2043-2052.
- **FEBRIANTO**, J., KOSASIH, A. N., SUNARSO, J., JU, Y., INDRASWATI, N., ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*.2009,vol. 162, pp.616–645.
- **FICK**, A. Ueber Diffusion. *Annalen der physik*.1855, vol.170(1), pp.59-86.
- **FIOL**, N., VILLAESCUSA, I., MARTINEZ, M., MIRALLES, N., POCH, J., SERAROLS, J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology*. 2006, vol. 50, pp.132-140.
- **FREUNDLICH**, H. Capillary and colloid chemistry. *Journal of the Society of Chemical Industry*. 1926, vol.45(44), pp.797-798.

G

- **GECGEL**,U., OZCAN,G., et G.C.G.. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from pee Shells (*Pisum sativum*). *J. Chem*. 2013, vol.11(9), pp.10-13.
- **GHERBI**, N. Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de Doctorat : Université Mentouri, Constantine. Génie des Procédés. Faculté des sciences de l'ingénieur. 2008.148p
- **GUPTA**, G.S., SHUKLA, S.P., PRASAD, G., SINGH, V.N. China clay as an adsorbent for dye house wastewaters. *Environ. Technol.*, 1992, vol. 13, pp.925-936.

H

- **HAMEED**, B.H., MAHMOUD, D.K., AHMAD, A.L. “Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. *Journal of Hazardous Materials*.2008, vol. 158, pp.499–506.
- **HAMEED**, B.H., Ahmed, A. A. Batch adsorption of methylene blue aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*.2009, vol. 164,pp.870–875.
- **HAO**, O.J., KIM, H. , CHIANG, P.C. Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2000, vol.30, pp.449-505.
- **HERNANDEZ**, R., ZAPPI, M., COLUCCI, J., JONES, R. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *J. Hazard Mater.*, 2002, vol.92, pp.33-50.
- **HILL**, T.L. Statistical Mechanics of Adsorption. Thermodynamic and Heat of Adsorption. *Aiche Journal*.1991,vol.37,pp.1027-1034.
- **HO**, Y. S., CHIANG, T. H., HSUEH, Y. M. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Process Biochemical*. 2005, vol. 40, pp. 119-124.
- **HO**, Y. S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*.1999, vol.34 (5), pp. 451-465.

- **HUNGER**, K. Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications. Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2003, 653p.
- I**
- **INCE**, N.H. , **TEZCANLI**, G. Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation. Dyes Pigments. 2001, vol. 49, pp.145-153.
 - **IVANOV**, K., **GRUBER**, E., **SHEMPP**,W., **KIROV**, D. Possibilities of using zeolite as filler and carrier for dyestuffs in paper. Das Paper. 1996, vol. 50, pp.456-460.
- J**
- **JAIN**, A.K., **GUPTA**, V.K., **BHATNAGAR**, A., **SUHAS**. Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. Journal of Hazardous Materials. 2003, vol.101(1), pp.31-42.
 - **JANG**, A., **SEO**,Y., **BISHOP**,P.L. The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch. Environmental Pollution. 2005, vol.133, pp.117–127.
 - **JAWAD**, A.H., **ABD RASHID**, R., **MOHD ISHAK**, M.A., **KHUDZIR**, I. Adsorptive removal of methylene blue by chemically treated cellulosic waste banana (*Musa sapientum*) peels. Journal of Taibah University for Science. 2018, vol.12 (6), pp.809-819.
- K**
- **KADRIVELU**, K., **KAVIPRIYA**, M., **KARTHIKA**, C., **RADHIKA**, M., **VENNILAMANI**, N., **PATTABHI**, S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. Bio-resource Technology. 2003, vol. 87 (1),pp. 129-132.
 - **KANG**, K. C., **KIM**, S. S., **CHOI**, J. W., **KWON**, S. H. Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid and base pretreated granular activated carbon fiber samples. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2007, vol. 14, pp.131-135.
 - **KANNAN**, N., **SUNDARAM**, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons- a comparative study. Dyes and Pigments. 2001, vol.51, pp.25-40.
 - **KARKMAZ**, M., **PUZENAT**, E., **GUILLARD**, J. , **HERRMANN**, M. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen. Applied Catalysis B : Environmental. (2004), vol. 51, pp.183-194.
 - **KAVITHA**, D., **NAMASIVAYAM**, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. Bioresource Technology. 2007, vol. 98(1), pp. 14-21.
 - **KIM**, T. H., **PARK**, C., **YANG**, J., **KIM**, S. Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and fenton oxidation. J. Hazard. Mater., 2004, vol. 112, pp.95-103.
- L**
- **LAGERGREN**, S. Z. Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar.1898, vol. 24(4), pp. 1-39.
 - **LAKSHMIPATHY**, R., **SARADA**, N.C. Adsorptive removal of basic cationic dyes from aqueous solution by chemically protonated watermelon (*Citrullus lanatus*) rind biomass. Desalination and Water Treatment. 2014, vol.52(31-33), pp.6175-6184.
 - **LANGMUIR**, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc. 1918, vol.40(9), pp.1361–1403.
 - **LEE**, J. W., **CHOIL**, S.P., **THIRUVENKATACHARI**, R. , **SHIM**, W. G. Submerged microfiltration membrane coupled with alum coagulation/powdered activated carbon adsorption for complete decolorization of reactive dyes. Water Res., 2006,vol.40, pp.435-444.

- **LEVENBERG**, K., MARQUARDT, D. W. An Algorithm for the Least- Squares Estimation of Non linear Parameters. *SIAM Journal of Applied Mathematics*. 1963, vol. 11 (2), pp.431–441.
- **LIDE**, D.R. Handbook of chemistry and physics. Solubility of selected gases in water. 79e Ed., Cleveland (OH), Chemical Rubber Co.1999, 109p.
- **LIN**, S.H., LO, C.C. Treatment of textile wastewater by foam flotation. *Environ. Technol.*, 1996, vol.17, pp.841-849.
- **LOPEZ-RAMON**, M. V., STOECKLI, F., MORENO-CASTILLA, C., CARASCO-MARIN, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*. 1999, vol. 37, pp. 1215-1221

M

- **MASSON**, S. Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé. Thèse de Doctorat, Université Grenoble Alpes. 2015, 177p.
- **MARQUARDT**, D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*. 1963, vol. 11(2), pp.431-441.
- **MESTRE**, A.S., PIRES, J., NOGUEIRA, J.M.F., CARVALHO, A.P. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon*. 2007, vol. 45, pp.1979–1988.
- **MORRIS**, G., NEWCOMBE, G. Granular activated carbon: the variation of surface properties with the adsorption of humic substances. *Journal of Colloid and Interface Science*.1993, vol. 159, pp. 413- 420.

N

- **NASSAR**, M. M., MAGDY, Y. H. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit particles. *Chemical Engineering Journal*.1997, vol. 66, pp. 223-226.
- **NASSAR**, M.M. EL-GEUNDI, M.S. Comparative cost of colour removal from textileffluents using natural adsorbents. *J.Chem. Technol. Biotechnol.*, 1991, vol. 50, pp. 257-264.

O

- **ÖZACAR**, M., SENGİL, I. A. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource Technology*. 2005, vol. 96, pp. 791-795.
- **ÖZCAN**, A., ÖZCAN, S. Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*. 2005, vol.125 (1-3), , pp. 252–259.
- **ÖZCAN**, A., ÖNCÜ, M., ÖZCAN, S. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006, vol.277(1-3), pp.90-97.

P

- **PAPIÉ**, S., KOPRIVANAC, N., BOZIÉ, A.L., METES, A. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes Pigments*. 2004, vol.62, pp.291-298.
- **PARDO-BOTELLO**, R., FERNANDEZ-GONZALEZ, C., PINILLA-GIL, E., CUERDA-CORREA, E. M., GOMEZ-SERRANO, V. Adsorption kinetics of zinc in multicomponent ionic systems. *Colloid and Interface Science*. 2004, vol. 277, pp. 292-298.
- **PATIL**,M.A., SHINDE, J.K., JADHAV, A.L., DESHPANDE, S.R. Adsorption of methylene blue in waste water by low cost adsorbent Rice husk. *International Journal of Engineering Research and Technology*. 2017, vol.10 (1), pp.246-252.

- **PAVAN, F.A., LIMA, I.S., LIMA, E.C., AIROLDI, C., GUSHIKEM, Y.** Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials B*. 2006, vol.137, pp.527–533.
- **PÉREZ-URQUIZA, M., BELTRAN, J.L.** Determination of dyes foodstuffs by capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography*. 2000, vol. 898, pp.271-275.
- **PHAN, N. H., RIO, S., FAUR, C., LE COQ, L., LE CLOIREC, P., NGUYEN, T. H.** Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon*. 2006, vol. 44, pp. 2569-2577.

R

- **REDDAD, Z., GÉRENTE, C., ANDRÈS, Y., RALET, M. C., THIBAUT, J. F., LE CLOIREC, P.** Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*. 2002, vol. 49, pp. 23-31.
- **REHN, L.** Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. *Arch. Klin Chir.*, 1895, vol.50, 588p.
- **REID, R.** Go-green-a sound decision (part I). *J. Soc. Dyers Color.*, 1996, vol.112(4),pp. 103-105.
- **ROBINSON, T., MCMULLAN G., MARCHANT, R., NIGAM, P.** Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, 2001, vol.77, pp.247-255.
- **RUTHVEN, D.M.** Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley and Sons Corporation, New York.1984, 427p.

S

- **SAEED, A., AKHTER, M. W., IQBAL M.** Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and Purification Technology*. 2005, vol. 45, pp. 25-31.
- **SEYEWETZ, A., SISLEY, P.** Chimie des matières colorantes artificielles. Libraires de l'Académie de Médecine (Éditeur), Paris Masson, France. 1896,472p.
- **SINGH, R., SINGH, T.S., ODIYO, J.O., SMITH, J.A., JOSHUA, N.** Evaluation of Methylene Blue Sorption onto Low-Cost Biosorbents: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. *Hindawi Journal of Chemistry*. 2020, vol.2020. 11p.
- **SLAMPOVA, A., SMELA, D., VONDRACKOVA, A., JANCAROVA, I., KUBAN, V.** Determination of synthetic colorants in foodstuffs, *Chem. Listy.*, 2001, vol 95, pp.163-168.
- **SOKOLOWSKA-GAJDA, J., FREEMAN, H.S., REIFE, A.** Synthetic dyes based on environmental considerations: 2. Iron complexed formazan dyes. *Dyes Pigm.*, 1996, vol 30, pp.1-20.
- **SOUABI, S., YAACOUBI, A., FROUJI, A., YACOUBI, A., BELKHADIR, E.M.** Traitement des rejets de l'industrie textile. *TSM, Techniques sciences méthodes, génie urbain génie rural*.1996, vol.3, pp.181-185.
- **SUN, L.M., MEUNIER, F., BRODU, N., MANERO, M.H.** Adsorption - Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*. 2016, Réf : J2730 v2.
- **SWIATKOWSKI, A., PAKULA, M., BINIAK, S., WALCZYK, M.** Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions. *Carbon*. 2004, vol. 42, pp. 3057-3069.

T

- **TELES DE VASCONCELOS, L. A., GONZÁLEZ BEÇA, C. G.** Adsorption equilibria between pine bark and several ions in aqueous solution. *European Water Pollution Control*. 1994, vol. 34, pp. 41-51.

- **TEMKIN**, M.I. Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on non homogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. *J. Phys. Chem. (USSR)*, 1941, vol.15, pp.296-332.
 - **TUNAY**, O., **KABDASLI**, I., **OHRON**, D., **CANSEVER**, G. Use and mineralization of water in leather tanning processes, *Water Sci. Technol.*, 1999, vol 40(1), pp.237-244.
- U**
- **UDDIN**, M.K., **NASAR**, A. Walnut shell powder as a low cost adsorbent for methylene blue dye: isotherm, kinetics, thermodynamic, desorption and response surface methodology examinations. *Scientific Reports*. 2020, vol. 10, Article number: 7983
 - **URANO**, K., Tachikawa, H. Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. II. Adsorption rates and breakthrough curves. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, vol.30 (8), pp. 1897–1899.
- V**
- **VÀZQUEZ**, G., **ANTORRENA**, G., **GONZÀLEZ**, J. **DOVAL**, M. D. Adsorption of heavy metal ions by chemically modified *Pinus Pinaster* bark. *Bioresource Technology*. 1994, vol. 48, pp. 251-255.
 - **VENKATARAMAN**, K. The analytical chemistry of synthetic dyes. John Wiley & Sons. New York. 1977, 591p.
- W**
- **WALKER**, G.M., **WEATHERLEY**, L.R. COD removal from textilr indus effluent: pilot plant studies. *Chem. Eng. J.* 2001, vol.84(2), pp.125-131.
 - **WANG**, J., **GUO**, B. , **ZHANG**, X., **ZHANG**, Z. , **HAN**, J. , **WU**, J. Sonocatalytic degradation of methyl orange in the presence of TiO₂ catalyts and catalytic activity comparison of rutile and anatase. *Ultrason. Sonochem.* 2005, vol. 12, pp.331–337.
 - **WARTELLE**, L. H., **MARSHALL**, W. E. Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents. *Advances in Environmental Research*. 2000, vol. 4, pp.1-7.
 - **WEBER**, W.J., **MORRIS**, J.C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 1963, vol.89, pp.31–60
- X**
- **XIONG**, Z. M., **O'DONOVAN**, M., **SUN**, L., **CHOI**, J. Y., **REN**, M., **CAO**, K. Anti-Aging Potentials of Methylene Blue for Human Skin Longevity. *Scientific Reports*. 2017. 7.2475.
- Y**
- **YANG**, R.T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. John Wiley and Sons Inc., 2003, USA, 410p.
 - **YEDLA**, S., **DIKSHIT**, A.K. Abatement of pesticide pollution: removal of organo-chlorine pesticide from water environment. Narosa Publishing House, 2005, 119p.
- Z**
- **ZOLLINGER**, Heinrich. Color Chemistry, Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments. Third revised edition. Wiley VCH Publishers, New York, 2003, 593p.