

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Technologies des matériaux

Intitulé du mémoire

**SORPTION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES SUR LES
GRIGNONS D'OLIVES : ETUDE CINETIQUE ET
THERMODYNAMIQUE**

Présenté par :

Mme. MEDAOUD Khadidja

Encadré par :

Mme. BOUTEMAK Khalida

Mr. CHEKNANE Benamar

Année universitaire 2015/2016

CHAPITRE I : Généralités sur les grignons d'olives

CHAPITRE II : Généralités sur l'adsorption

CHAPITRE III : Matériels et Méthodes

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

ملخص

علاوة على زيت الزيتون التي تمثل المنتج الرئيسي لصناعة الزيتون. تخلف هذه الاخيرة كميات كبيرة من النفايات المضرة بالبيئة مثل ثفل الزيتون و السوائل و لكن رغم ذلك يبقى تثمين هذه النفايات ضرورة لا مفر منها بهدف معالجتها . في عملنا هذا قمنا بتثمين احدى هذه الشوائب المتمثلة في ثفل الزيتون. لتحقيق هذا العمل شرعنا أولا في إعداد الكتلة الحيوية (ثفل الزيتون)، و دراسة الخواص الفيزيائية قبل وبعد الامتصاص: وايضا الخواص الكيميائية الخاصة بهم (توزيع حجم الجسيمات من قبل غربال، ومعدلات الرطوبة والرمد، الكثافة،...) ثم دراسة حركية الامتصاص من العضوية (الملكيت الاخضر، الرودامين-ب). ايضا قمنا بدراسة تأثير المتغيرات المختلفة: درجة الحموضة، وحجم الجسيمات، وتركيز وكتلة ودرجة الحرارة ودراسة الديناميكا الحرارية. وتحديد الأيسوثرم التوازن وفقا لنماذج لونجمير وفرونديتش وتحديد المعايير الحرارية لامتصاص الصبغات.

Résumé

L'industrie oléicole engendre, en plus de l'huile comme produit principal, de grandes quantités de déchets (grignons, margines). A fin d'y remédier, leur valorisation devient une nécessité. Le présent travail consiste à valoriser l'un de ces rejets, en l'occurrence le grignon d'olive. Pour la réalisation de notre travail, nous avons procédé tout d'abord à la préparation de la biomasse (grignons d'olives), leurs caractérisations physiques avant et après sorption : spectroscopie IRTF et étudier leurs caractérisations chimiques (la distribution granulométrique par tamiseur, taux d'humidité, taux de cendre, la porosité, la densité apparente, le pH et le pH_{pzc}). Puis l'étude des cinétiques de la sorption des micropolluants organiques (Vert Malachite, Rhodamine-B) par les grignons d'olives en système batch. Les effets des différents variables : pH, taille des particules, concentration, masse, température et l'étude thermodynamique. Ainsi de déterminer les isothermes d'équilibre selon les modèles de Langmuir et de Freundlich et la détermination des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des colorants.

ABSTRACT

The olive industry produces, in addition to oil as the main product, large amounts of waste (pomace, vegetable water) harmful to the environment. At the end of remedy, recovery becomes a necessity. This work is to develop one of these releases, in this case olive pomace. For the realization of our work, we proceeded first to the preparation of biomass (olive pomace), physical characterizations before and after sorption: FTIR spectroscopy, optical microscopy and study their chemical characterization (particle size distribution by sieve, moisture content, ash content, porosity, bulk density, Phet the pH_{pzc}). Then the study of kinetics of sorption of organic micro-pollutants (Malachite Green, Rhodamine-B) from olive pomace batch system. The effects of different variables: pH, particle size, concentration, mass, temperature and thermodynamic study. And determine the equilibrium isotherms according to the models of Langmuir and Freundlich and determination of thermodynamic parameters for the adsorption of dyes.

ملخص

تنتج صناعة زيت الزيتون، المنتج الرئيسي لصناعة الزيتون، بكميات كبيرة من النفايات (ثفل الزيتون والمياه الخضراء) الضارة بالبيئة. في نهاية العلاج يصبح الانتعاش ضرورة. هذا العمل هو تطوير واحد من هذه الإصدارات، في هذا ثفل الزيتون القضية. لتحقيق العمل لدينا، وشرع أولاً إلى إعداد الكتلة الحيوية (ثفل الزيتون)، الأوصاف الجسدية قبل وبعد الطيفي، المجهر الضوئي ودراسة الخواص الكيميائية الخاصة بهم (توزيع حجم الجسيمات من قبل FTIR: الامتصاص ثم دراسة حركية الامتصاص من العضوية). (pH_{pzc} غربال، ومحتوى الرطوبة، الرماد، المسامية، الكثافة، فيت و من نظام الزيتون ثفل دفعة واحدة. آثار المتغيرات المختلفة: درجة (B-الملوثات الدقيقة) الملكية الاخضر، الرودامين الحموضة، وحجم الجسيمات، وتركيز والكتلة ودرجة الحرارة ودراسة الديناميكا الحرارية. وتحديد الأيسوثرم التوازن وفقاً لنماذج من انجميور وفرونديتش وتحديد المعايير الحرارية لامتصاص الصبغات

Remerciements

*Je commence par remercier **Mon DIEU** de m'avoir donné la force de mettre à terme ce mémoire et d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce travail.*

*Je tiens particulièrement à remercier ma promotrice, **M^{me}. Khalida. BOUTEMAK** Maître de conférence « B » au département de Génie de procédés, en reconnaissance de sa compétence, de son dévouement et de ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand soutien moral et qui m'ont amené à réaliser ce travail.*

*J'exprime mes sincères remerciements à **Mr O CHEKNANE** , pour l'aide et les précieux conseils dont j'ai bénéficiés tout le long de ce travail.*

*Je remercie **M^{me} TAOUALIT**, pour ma donne les conseils à notre formation*

*Je remercie **M^{me} F.ZERMANE**, Maître de conférence « A » au département de Génie de procédés et responsable de master génie des procédés option technologie des matériaux pour ma donne les conseils dans tous les années de mes études.*

J'adresse mes sincères remerciements à tous les enseignants, techniciens et administrateurs du département de chimie industrielle, qui ont contribué à notre formation.

*J'exprime mes sincères remerciements à **Mr S.Chaibi** et **Mr I.Mazouni**, pour l'aide et les précieux conseils dont j'ai bénéficiés tout le long de ce travail.*

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury d'avoir accepté de m'honorer de leurs présences pour juger ce travail.

Je remercie tous mes collègues sans oublier qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Sommaire

Résumé	
Remerciement	
Dédicace	
Introduction Général.....	1
Chapitre I : Généralités sur les grignons d'olives	
PARTIE A : LES OLIVES	
1.1 Définition	4
1.2 Historique.....	4
1.3 Composition des olives	4
1.4 Types d'olives	5
1.5 Mise en œuvre des olives	5
PARTIE B : LES GRIGNONS D'OLIVES	
1.9 Définition	7
1.10 Types de grignon d'olive	8
1.11 Caractérisation des grignons	8
1.11.1 Caractérisation physiques	9
1.11.2 Caractérisation chimiques.....	9
1.12 Différentes filières de valorisation des grignons d'olives.....	10
CHAPITRE II : Généralités sur l'adsorption	
2. Introduction.....	12
2.1 Nature de l'adsorption	13
2.1.1 Adsorption chimique.....	13
2.1.2 Adsorption physique	13
2.2 Description du mécanisme d'adsorption.....	14

2.3	La cinétique d'adsorption.....	15
2.3.1	Modélisation de cinétique d'adsorption.....	16
2.4	Les facteurs influençant l'adsorption.....	17
2.4.1	La température	17
2.4.2	Nature de l'adsorbant	17
2.4.3	Nature de l'adsorbat	17
2.4.4	Orientation des molécules.....	18
2.4.5	Surface spécifique.....	19
2.5	Les isothermes d'adsorption:	19
2.5.1	Isotherme de Langmuir	19
2.5.2	Isotherme de Freundlich.....	20
2.5.3	Isotherme de Temkin.....	20

Chapitre III : matériel et méthodes

3.	Introduction.....	22
3.1	Préparation des grignons d'olives	22
3.2	Caractérisation.....	22
3.2.1	Distribution granulométrique.....	22
3.2.2	Taux d'humidité.....	25
3.2.3	Taux de cendre :.....	25
3.2.4	La porosité	26
3.2.5	la densité apparente.....	27
3.2.6	Le pH	27
3.2.7	Propriétés acido-basiques de surface (pH _{PZC}).....	28
3.2.8	Analyse structurale par spectroscopie IRTF.....	29
3.3	L'adsorption	29
3.3.1	Les micropolluants utilisés	29

3.3.2	Méthode de dosage	31
3.3.3	Protocole expérimentaux	33
3.3.3.1	Effet de la taille de particule des grignons d'olives.....	33
3.3.3.2	Effet de concentration.....	34
3.3.3.3	Effet de la masse.....	34
3.3.3.4	Cinétique d'adsorption	34
3.3.3.5	Isotherme d'adsorption.....	35
3.3.3.6	Modélisation de l'isotherme d'adsorption	36
3.3.3.7	Effet de pH.....	36
3.3.3.8	Effet de la température et étude thermodynamique.....	36

Chapitre IV. : Résultats et Discussion

4.1	Préparation des grignons d'olives.....	38
4.2	Caractérisation	38
4.2.1	Détermination de la distribution granulométrique.....	38
4.2.2	Calcul du coefficient d'uniformité et du diamètre moyen d_{moy}	39
4.2.3	Taux d'humidité	39
4.2.4	Taux de cendre	40
4.2.5	La porosité	40
4.2.6	La densité apparente	40
4.2.7	Détermination du pH	41
4.2.8	Propriétés acido-basiques de surface (pH_{PZC})	41
4.2.8	Analyse structurale par spectroscopie IRTF	42
4.3	Application à la biosorption	43
4.3.1	Effet de la taille des particules des grignons d'olives	43
4.3.2	Effet de concentration.....	44
4.3.3	Effet de la masse.....	46

4.3.4 La cinétique d'adsorption	47
4.3.5 Modélisation de la cinétique d'adsorption	49
4.3.5.1 Modèle pseudo-premier ordre.....	49
4.3.5.2 Modèle pseudo-second ordre	50
4.3.6 Les isothermes d'adsorption.....	52
4.3.6.1 Isotherme de Langmuir	53
4.3.6.2 Isotherme de Freundlich	54
4.3.6.2 Isotherme de Temkin	55
4.3.7 Effet de pH.....	58
4.3.8 Effet de la température et étude thermodynamique	58
4.3.8.1 Les paramètres thermodynamiques.....	59
Conclusion.....	63

Bibliographie

- [1] N. BOUGDAH , Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Université 20 Août 55 ,Skikda, 2007, p.106.
- [2] Olive2, fiches d'huile d'olive le goût, la géographie de l'olivier_ la culture, <http://www.afidol.org>.
- [3] I. MAZOUNI , contribution a l'étude de la sorption des colorants organiques (vert malachite, rhodamine-B) sur les grignons d'olive, Université Saad Dahleb Blida 1, 2015. p.89.
- [4] S. DJADOUN , Influence de l'hexane acidifié sur l'extraction de l'huile d'olive assistée par micro-ondes , Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, p.87.
- [5] S. AZIRI, Etude de l'adsorption de nickel par des biosorbants, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2012.p.103.
- [6] CODEX STAN66, Norme codex pour les olives de table (CODEX STAN66 _1981).
- [7] S. AZIRI, Etude de l'adsorption de nickel par des biosorbants, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2012.p.103.
- [8] Royaume du Maroc, Ministère de l'agriculture du Développement Rural et des Pêches Maritimes, guide de bonnes pratiques de fabrication des olives de table(Agriculture and Agrobusiness intégré).
- [9] Olive2, fiches d'huile d'olive le goût, la géographie de l'olivier_ la culture, <http://www.afidol.org>.
- [10] Aurélie Amic et Cécile Dalmasso, Unité de valorisation complète de déchets oléicoles par lombricompostage : Production de produits à haute valeur ajoutée : lombricompost, savon, collène et lombrics, Université de Aix-Marseille, 2012/2013 .p.50.

- [11] S. DJADOUN , Influence de l'hexane acidifié sur l'extraction de l'huile d'olive assistée par micro-ondes , Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, p.87.
- [12] EL HACHEMI Cheikh , Effet de différents mode de séchage sur la stabilité des qualités nutritionnelles et microbiologiques du grignon d'olive durant 3 mois de stockage, Université d'Oran Es-Senia, 2010.p.109.
- [13] Ajmia CHOUCHENE, Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique, Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2010.p.221.
- [14] N. BOUGDAH , Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Université 20 Août 55 ,Skikda, 2007, p.106.
- [15] Nouara YAHIAOUI, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margrines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2012.p.129.
- [16] S.Moreau, l'adsorption et l'environnement, ENS ,2003.
- [17] www.universalis.fr/encyclopedie/granulometrie/, granulométrie.
- [18] E. Teunou, J.-J. Fitzpatrick et E.-C. Synnott, characterisation of food powder flowability, vol. 39, Journal of food engineering, 1999, pp. 31-37.

- [19] www.dictionnaire-environnement.com/.
- [20] Z. Belkebir, Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olive, Université m'haned bougara-Bounerdes, 2007.
- [21] A. BOUCHAKOUR MOUSSA, Contribution à l'étude de la biosorption du cuivre sur les grignons d'olives, Université Saad Dahleb Blida 1, 2014.
- [22] Etude expérimentale et identification du processus de ENG DES PROCEDES, bu.umc.edu.dz/theses/ch-ind/GHE5243.pdf.
- [23] Spectroscopie IR, UV, visible site.ac-martinique.fr/spc/wp-content/.../spectroscopie-IR--UV--visible--M-Tinas.docx.
- [24] X. Xue, Oxydation par la réaction de Fenton modifiée des polluants organiques en présence des oxydes de fer (II, III), Thèse de Doctorat, Université de Henri Poincaré, 2009.
- [25] F. Selmani, Etude de l'adsorption en mélanges binaires des colorants cationiques sur une argile organophile pontée au titane, Mémoire de magister, Université de Blida,, 2011.
- [26] Spectrophotomètre UV-Visible Double Faisceau UV-1700 SHIMADZU, www1.ucam.ac.ma/cneree/SpectrophotometreUV.pdf.
- [27] I. MAZOUNI , contribution a l'étude de la sorption des colorants organiques (vert malachite, rhodamine-B) sur les grignons d'olive, Université Saad Dahleb Blida 1, 2015. p.89.
- [28] J. Mater. Environ. Sci. 5 (6) (2014) 1927-1939 Aarfane et al. ISSN : 2028-2508, CODEN: JMESC�, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers.

Dédicace

*A la mémoire de mon défunt père qui aurait tant aimé voir ce
jour*

A ma chère mère mon guide dans ma vie

A mon autre moitié et mon soutien, mon mari

A ma chère sœur unique

A mes deux adorables frères

A ma chère promotrice

A toute ma famille

*A ma belle famille, père, mère, sœurs ainsi que leurs petites
familles*

A tous mes amis et mes collègues le long de mes études

*Et pour clôturer je ne cesserai jamais de remercier ma chère
grand-mère qui ma toujours accompagnée par sa bénédiction*

LISTE ABRVIATION

COD : carbone organique dissous.

HCL : Acide chlorhydrique.

HNO₃ : Acide nitrique.

I R : Infra Rouge

MG : matière grasse.

M S : matière sèche.

NaOH : hydroxyde de sodium.

pH : Le potentiel hydrogène.

pH_{pzc} : potentiel hydrogène de point de charge nulle.

Rh-B : Rhodamine-B.

VM : vert de malachite.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Composition physique de l'olive.	4
Figure I.2 : Diagramme de mise en œuvre des olives.....	6
Figure I.3 : Les grignons en sortie de moulin.....	7
Figure I.4 : Différentes filières de valorisation des grignons d'olives.....	11
Figure II.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	12
Figure II.2 : Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide.....	15
Figure III.1 : Tamiseur électrique.....	23
Figure III.2: Structure de la Rhodamine-B (Rh-B).....	30
Figure III.1: Structure du Vert Malachite (VM).....	30
Figure III.4: Spectrophotomètre UV-Visible Double Faisceau UV-1700 SHIMADZU...	31
Figure III.5: Courbe d'étalonnage de VM à $\lambda_{max} = 617$ nm.....	32
Figure III.6: Courbe d'étalonnage de la Rh-B à $\lambda_{max} = 553$ nm.....	33
Figure III.7: Secoueur de type EDMUND BÜHLER GMBH SM-30.....	35
Figure IV.1: Les grignons d'olives.....	38
Figure IV.2: Distribution granulométrique des grignons d'olives.....	39
Figure IV.3: Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH.....	41
Figure IV.4: Spectroscopie IR des Grignons d'olive.....	43
Figure IV.5: Effet de la taille des particules.....	44
Figure IV.6: Effet de concentration de VM $0.2 < d_2 < 0.5$ mm.	45
Figure IV.7: Effet de concentration de VM $d_1 < 0.5$ mm.	45
Figure IV.8: Effet de concentration de Rh-B $0.2 < d_2 < 0.5$ mm.	46
Figure IV.9: Effet de concentration de Rh-B $d_1 < 0.5$ mm.	46
Figure IV.10: Effet de la masse de VM.....	47
Figure IV.11: Effet de la masse de Rh-B.....	47

Figure IV.12: Cinétique d'adsorption de la Rhodamine-B.....	48
Figure IV.13: Cinétique d'adsorption du Vert Malachite.....	48
Figure IV.14: Application du modèle de pseudo-premier ordre pour de la Rh-B.....	50
Figure IV.15: Application du modèle de pseudo-premier ordre du VM.....	50
Figure IV.16: Application du modèle de pseudo-deuxième ordre pour de la Rh-B.....	51
Figure IV.17: Application du modèle de pseudo-deuxième ordre pour de VM.....	51
Figure IV.18: Isotherme d'adsorption de la Rh-B.....	53
Figure IV.19: Isotherme d'adsorption de VM.....	53
Figure IV.20: Modélisation d'Isotherme par Langmuir de la Rh-B.....	54
Figure IV.21: Modélisation d'Isotherme par Langmuir de VM.....	54
Figure IV.22: Modélisation d'Isotherme par Freundlich de la Rh-B.....	55
Figure IV.23: Modélisation d'Isotherme par Freundlich de VM.....	55
Figure IV.24: Modélisation d'Isotherme par Temkin de la Rh-B.....	56
Figure IV.25: Modélisation d'Isotherme par Temkin de VM.....	56
Figure IV.26: Effet du pH sur l'adsorption de VM et de la Rh-B.....	58
Figure IV.27: Effet de la température sur le rendement de rétention de VM.....	59
Figure IV.28: Effet de la température sur le rendement de rétention de la Rh-B.....	59
Figure IV.29: Représentation linéaire de la variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ de VM..	60
Figure IV.30: Représentation linéaire de la variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ de Rh-B	61

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : composition chimique de l'olive mûre en pourcentage de la matière sèche.

Tableau 1.2: Composition physiques des différents types des grignons (procédé de FERRETI).

Tableau 1.3: Composition chimiques des différents types des grignons (en % par rapport à la matière sèche).

Tableau 2.1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau 3.1: Propriétés physico-chimiques du Rhodamine-B.

Tableau 3.2: Propriétés physico-chimiques du Vert malachite.

Tableau 4.1: Résultats du CU et d_{moy} .

Tableau 4.2: Taux d'humidité.

Tableau 4.3: Taux de cendre.

Tableau 4.4: La porosité.

Tableau 4.5: La densité apparente: