

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA**  
**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA -1-**



**FACULTE DE TECHNOLOGIE**  
**DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES**

**MEMOIRE DE MASTER**

**Pour l'obtention du titre de Master en Génie des procédés**  
**Option : Technologies des matériaux**

**THEME**

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA SORPTION DES COLORANTS**  
**ORGANIQUES ( Vert Malachite, Rhodamine-B ) SUR LES**  
**GRIGNONS D'OLIVE**

Présenté par :

**M<sup>r</sup>. Ishak MAZOUNI**

Devant le jury composé de :

<b>B. CHEKNANE</b>	Maître de conférences A de Blida1	Président
<b>N. TAOUALIT</b>	Maître assistante A de Blida1	Examineurs
<b>Z. CHENOUF</b>	Maître assistante A de Blida1	Examineurs
<b>F. ZERMANE</b>	Maître de conférences A de Blida1	Examineurs
<b>K. BOUTEMAK</b>	Maître de conférences B de Blida1	Promotrice
<b>W. LASLOUNI</b>	Maître de conférences B de Blida1	Co-Promotrice

**Blida, Septembre 2015**

## ملخص

تنتج صناعة زيت الزيتون الذي يمثل المنتج الرئيس لصناعة الزيتون، كميات كبيرة من النفايات المضرة بالبيئة مثل ثفل الزيتون والسوائل. ولكن رغم ذلك، يبقى تئمين هذه النفايات ضرورة لا مناص منها بهدف معالجتها. محتوى هذا العمل في تئمين احدى هذه الشوائب المتمثل في ثفل الزيتون في دراسة تأثير العوامل المختلفة كالأس الهيدروجيني، الحجم، درجة الحرارة والتركيز الأولي للصبغين المستعملين (الأخضر الملاكيت، الرودامين القاعدي) في نظام الدفعة الواحدة.

وأجريت مجموعة من التحليلات الفيزيائية و الكيمائية منها: غرانولمتر ليزر، الأشعة الحمراء IR; MEB; حددت نماذج التوازن حسب نموذجي لنغمير وفرندليش لتحديد معدل للامتصاص بالنسبة للصبغين.

**الكلمات المفتاحية:** ثفل الزيتون، الأخضر الملاكيت، الرودامين القاعدي، نظام الدفعة الواحدة، لنغمير، فرندليش والامتصاص.

## RESUME

L'industrie oléicole engendre, en plus de l'huile comme produit principal, de grandes quantités de déchets (grignons, margines) néfastes pour l'environnement. Afin 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. Les effets des différents variables : pH, taille des particules ont été étudiés sur les colorants (Vert Malachite, Rhodamine-B) en système batch. Ainsi toute une gamme d'analyses physico-chimiques a été effectuée dont : granulométrie laser ; la spectroscopie IRTF ; MEB. Les isothermes d'équilibre ont été déterminées selon les modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption des colorants.

**Mots clés :** Grignon d'olive, Vert Malachite, Rhodamine-B, système batch, Langmuir, Freundlich et Adsorption.

## ABSTRACT

Oleiculture industry generates, in addition to olive-oil as a principal product, great quantities of wastes which are harmful for the environment. This work consists in the valorization of one of these wastes, which is olive pomace. The effects of different system variables: pH, tailed particle we studied of colorant (Green Malachite, Rhodamine-B) in the batch tests. In addition, a range of physicochemical analysis we performed including: granulomata laser; FTIR spectroscopy; MEB. Equilibrium isotherms were analysed by simple Langmuir and Freundlich for adsorption colorant.

**Key Words:** Olive pomace, Green Malachite, Rhodamine-B, System batch, Langmuir, Freundlich and Adsorption.

## **Remerciements**

*Je remercie tout d'abord **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné la santé la patience, la puissance et la volonté pour réaliser ce mémoire.*

*Je tiens particulièrement à remercier ma promotrice, **M<sup>me</sup>. K. BOUTEMAK** Maître de conférence « B » au département de Génie de procédés pour ses précieux conseils, sa patience, le suivi et l'intérêt qu'elle m'a apporté tout au long de ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance et ma profonde gratitude.*

*Je tiens à remercier aussi ma Co-promotrice, **M<sup>me</sup>. O. LASLOUNI**, Maître de conférence « B » au département de Physique, pour ses conseils, ses discussions enrichissantes et ses encouragements pour la réalisation de ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de ma profonde gratitude.*

*Je remercie **M<sup>r</sup>. B.CHEKNANE**, Maître de conférence « A » au département de Génie de procédés, pour ses conseils et son aide.*

*Je remercie **M<sup>me</sup> 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 donner les conseils dans tous les années de mes études.*

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

*J'exprime mes sincères remerciements à tout le personnel, techniciens et administrateurs de l'université de Blida -1-, qui m'ont aidé pour la réalisation de mon travail.*

*Enfin, Mes sincères remerciements vont à tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à ma formation.*

# *Dédicaces*

*J'ai le grand plaisir de dédier ce travail*

*A me très chères parents.*

*A mes chers frères.*

*A mes chères sœurs.*

*A tous les nombres de la famille.*

*A tous mes amis.*

*A tous ceux que j'aime et qui m'aime et toute la promotion de master.*

**« TM »**

**2014 - 2015**

# SOMMAIRE

RESUME .....	2
Remerciements.....	3
Introduction Générale .....	12

## **CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES GRIGNONS D'OLIVES**

Partie A : Les olives.....	15
I.1. Historique de l'olivier et sa culture .....	15
I.2. Production d'olive .....	15
I.2.1. Production mondiale d'olive.....	15
I.2.1. Production nationale .....	16
I.3. Composition chimiques des olives .....	16
Partie B : les grignons d'olive.....	17
I.5. Les sous- produits de l'oléiculture .....	17
I.6. Les grignons d'olive et les principaux sous-produits .....	18
I.7. Caractérisation des grignons.....	19
I.7.1. Caractérisation physiques .....	19
I.7.2. Caractérisation chimiques.....	19
I.8. Les Travaux réalisés sur les grignons d'olives.....	20

## **CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION**

Introduction.....	23
II.1. Généralités sur l'adsorption .....	23
II.2. Type d'adsorption .....	23
II.2.1. Adsorption physique (physisorption) .....	24
II.2.2. Adsorption chimique (chimisorption) .....	24
II.3. Les facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	24
II.4. Types d'adsorbants.....	25
II.5. Mécanisme d'adsorption .....	26
II.6. Classification des isothermes d'adsorption.....	27
II.6.1. Isotherme de type I .....	27
II.6.2. Isotherme de type II.....	28

II.6.3. Isotherme de type III .....	28
II.6.4. Isotherme de type IV .....	28
II.6.5. Isotherme de type V.....	28
II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	28
II.7.1. Isotherme de Freundlich .....	28
II.7.2. Isotherme de Langmuir.....	29
II.7.3. Isotherme de B.E.T.....	30
II.8. Cinétique d'adsorption.....	30
Introduction.....	33

## **CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES**

III.1. Préparation des grignons d'olives.....	33
III.2. Méthode de caractérisation .....	33
III.2.1. Distribution granulométrique .....	33
III.2.1.1. Détermination de la distribution granulométrique par tamiseur.....	33
III.2.1.2. Détermination de la distribution granulométrique par granulométrie laser .....	35
III.2.3. Taux d'humidité.....	36
III.2.4. Taux de cendre .....	36
III.2.5. Détermination de la porosité .....	37
III.2.6. Détermination de la densité apparente .....	38
III.2.7. Mesure du pH.....	38
III.2.8. Propriétés acido-basiques de surface ( $pH_{pzc}$ ) .....	38
III.2.9. Analyse structurale par spectroscopie IRTF : .....	39
III.2.10. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	40
III.3. Application à la biosorption.....	40
III.3.1. Polluants étudiés.....	40
III.3.1.1. Vert malachite (VM) .....	40
III.3.1.2. Rhodamine-B (Rh-B) .....	41
III.3.2. Préparation des solutions.....	41
III.3.3. méthode de dosage .....	41
III.3.3.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	41
III.3.4. Protocole expérimentaux.....	43
III.3.4.1. Effet de la taille de particule des grignons d'olives.....	43
III.3.4.2. Cinétique d'adsorption .....	44

III.3.4.3. Isotherme d'adsorption.....	44
III.3.4.4. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la biosorption.....	45
III.3.4.5. Effet du pH.....	45

## **CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

IV.1. Caractérisation.....	47
IV.1.1. Distribution granulométrique.....	47
IV.1.1.1. Détermination de la distribution granulométrique par tamiseur.....	47
IV.1.1.2. Détermination de la distribution granulométrique par granulométrie laser : .....	48
IV.1.3. Taux d'humidité.....	50
IV.1.4. Taux de cendre.....	50
IV.1.5. Détermination de la porosité.....	51
IV.1.6. Détermination de la densité apparente.....	51
IV.1.7. Mesure du pH.....	51
IV.1.8. Propriétés acido-basiques de surface ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ).....	51
IV.1.9. Analyse structurale par spectroscopie IRTF.....	52
IV.1.10. Analyse à la microscopie électronique à balayage (MEB).....	55
IV.2. Application à la biosorption.....	56
IV.2.1. Effet de la taille des particules des grignons d'olives.....	56
IV.2.2. Cinétique d'adsorption.....	57
IV.2.3. Modélisation de la cinétique de la biosorption.....	58
IV.2.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	58
IV.2.3.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	60
IV.2.3.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	61
IV.2.4. Isotherme D'adsorption.....	65
IV.2.4.1. Isotherme de Freundlich.....	67
IV.2.4.2. Isotherme de Langmuir.....	68
IV.2.5. Effet du pH.....	71
Conclusion.....	74
Bibliographie.....	75
Annexe.....	79

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I.1:</b> L'olivier dans le monde 2006/2007 (Conseil Oléicole International, 2007). ....	16
<b>Tableau I.2:</b> L'olivier en Algérie 2006/2007 (ministère de l'agriculture (Algérie)). .....	16
<b>Tableau I.3:</b> Composition chimique de l'olive mûre. ....	17
<b>Tableau I.4:</b> Composition chimiques des différents types des grignons. ....	20
<b>Tableau II.1:</b> Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. ...	24
<b>Tableau II.2:</b> Différentes types d'adsorbants. ....	26
<b>Tableau III.1:</b> Propriétés physico-chimiques des adsorbats utilisés. ....	41
<b>Tableau IV.1:</b> Résultats du CU et $d_{moy}$ pour l'adsorbant. ....	48
<b>Tableau IV.2:</b> Distribution granulométrique des grignons d'olives par granulométrie laser .	50
<b>Tableau IV.3:</b> Valeurs de pH pour différents solutions. ....	50
<b>Tableau IV.4:</b> Teneur d'humidité pour les deux biomasses. ....	50
<b>Tableau IV.5:</b> Porosité des deux biomasses. ....	51
<b>Tableau IV.6:</b> Densité apparente. ....	51
<b>Tableau IV.7</b> Résultats de l'analyse IR des Grignon d'olive. ....	53
<b>Tableau IV.8:</b> Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption de polluant. ....	61
<b>Tableau IV.9:</b> Résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption de polluant. ....	70
<b>Tableau IV.10:</b> Résultats du tamisage de fraction de grignon d'olive. ....	81
<b>Tableau IV.11:</b> L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour les grignons d'olives ( $pH_{pzc}$ ). ....	82
<b>Tableau IV.12:</b> Effet de la taille des particules. ....	83
<b>Tableau IV.13:</b> Cinétique d'adsorption de Vert Malachite + Rhodamine-B. ....	84
<b>Tableau IV.14:</b> Isotherme d'adsorption de Vert Malachite et Rhodamine-B. ....	86

## Liste Des Équations

<b>Equation 1:</b> Équation de l'isotherme de Freundlich.....	29
<b>Equation 2:</b> Équation de l'isotherme de Langmuir. ....	29
<b>Equation 3:</b> L'équation de BET. ....	30
<b>Equation 4:</b> Coefficient d'uniformité.....	34
<b>Equation 5:</b> Taux d'humidité. ....	36
<b>Equation 6:</b> Taux de cendre.....	37
<b>Equation 7:</b> Porosité. ....	37
<b>Equation 8:</b> La formule de la densité. ....	38
<b>Equation 9:</b> Charge de surface. ....	39
<b>Equation 10:</b> Pourcentage de biosorption ( $P_{ads}$ ). ....	43
<b>Equation 11:</b> Quantité adsorbée .....	45
<b>Equation 12:</b> L'équation de diffusion intraparticulaire.....	61
<b>Equation 13:</b> Démonstration de Modèle pseudo-premier ordre. ....	79
<b>Equation 14:</b> Démonstration de Modèle pseudo-seconde ordre.....	80

## Liste Des Figures

<b>Figure I.1:</b> Composition chimique de l'olive mûre. ....	17
<b>Figure I.2:</b> Production de l'huile d'olive. ....	18
<b>Figure II.1:</b> Configuration spatiale des différentes interfaces. ....	27
<b>Figure II.2:</b> Différents types d'isothermes d'adsorption. ....	27
<b>Figure II.3:</b> Modèle d'une monocouche. ....	29
<b>Figure II.4:</b> Modèle des multicouches.....	30
<b>Figure II.5:</b> Etapes de la diffusion d'une molécule lors de son adsorption. ....	31
<b>Figure III.1:</b> Tamiseur électrique. ....	35
<b>Figure III.2:</b> Granulométrie laser humide. ....	35
<b>Figure III.3:</b> Structure du Vert Malachite (VM). ....	40
<b>Figure III.4:</b> Structure de la Rhodamine-B (Rh-B). ....	41
<b>Figure III.5:</b> Spectrophotomètre UV-Visible de type Shimadzu 1800. ....	42
<b>Figure III.6:</b> Courbe d'étalonnage du VM à $\lambda_{max} = 617$ nm. ....	42
<b>Figure III.7:</b> Courbe d'étalonnage de la Rh-B à $\lambda_{max} = 553$ nm. ....	43
<b>Figure III.8:</b> Secoueur de type EDMUND BÜHLER GMBH SM-30. ....	44

<b>Figure IV.1:</b> Les grignons d'olives.....	47
<b>Figure IV.2:</b> Distribution granulométrique des grignons d'olives. ....	48
<b>Figure IV.3:</b> La distribution de la taille des particules $d_1$ [0,5 – 1 mm]......	49
<b>Figure IV.4:</b> La distribution de la taille des particules $d_2$ [0,2 – 0,5 mm]......	49
<b>Figure IV.5:</b> La distribution de la taille des particules $d_3$ [ $<0,1$ mm]......	49
<b>Figure IV.6:</b> Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH.....	52
<b>Figure IV.7:</b> Spectroscopie IR des Grignons d'olive. ....	54
<b>Figure IV.8:</b> Morphologie du grignon d'olives observé au microscope électronique à balayage à différents mode de résolution a)- $\times 62$ ; b) - $\times 240$ . ....	55
<b>Figure IV.9:</b> Effet de la taille des particules. ....	56
<b>Figure IV.10:</b> Cinétique d'adsorption du Vert Malachite. ....	57
<b>Figure IV.11:</b> Cinétique d'adsorption de la Rhodamine-B. ....	57
<b>Figure IV.12:</b> Application du modèle de pseudo-premier ordre du VM. ....	59
<b>Figure IV.13:</b> Application du modèle de pseudo-premier ordre pour de la Rh-B.....	59
<b>Figure IV.14:</b> Application du modèle de pseudo-second ordre du VM. ....	60
<b>Figure IV.15:</b> Application du modèle de pseudo-second ordre de la Rh-B. ....	60
<b>Figure IV.16. A :</b> Application du modèle de diffusion intra-particulaire du VM. ....	62
<b>Figure IV.17. B :</b> Application du modèle de diffusion intra-particulaire du VM. ....	62
<b>Figure IV.18. C :</b> Application du modèle de diffusion intra-particulaire du VM. ....	63
<b>Figure IV.19. A :</b> Application du modèle de diffusion intra-particulaire de la Rh-B. ....	63
<b>Figure IV.20. B :</b> Application du modèle de diffusion intra-particulaire de la Rh-B.....	64
<b>Figure IV.21. C :</b> Application du modèle de diffusion intra-particulaire de la Rh-B. ....	64
<b>Figure IV.22:</b> Isotherme d'adsorption du VM et de la Rh-B $d_1$ .....	65
<b>Figure IV.23:</b> Isotherme d'adsorption du VM et de la Rh-B $d_2$ .....	66
<b>Figure IV.24:</b> Isotherme d'adsorption du VM et de la Rh-B $d_3$ .....	66
<b>Figure IV.25:</b> Modélisation d'Isotherme par Freundlich $d_1$ . ....	67
<b>Figure IV.26:</b> Modélisation d'Isotherme par Freundlich $d_2$ . ....	68
<b>Figure IV.27:</b> Modélisation d'Isotherme par Freundlich $d_3$ . ....	68
<b>Figure IV.28:</b> Modélisation d'Isotherme par Langmuir $d_1$ .....	69
<b>Figure IV.29:</b> Modélisation d'Isotherme par Langmuir $d_2$ .....	69
<b>Figure IV.30:</b> Modélisation d'Isotherme par Langmuir $d_3$ .....	70
<b>Figure IV.31:</b> Effet du pH sur l'adsorption de VM et de la Rh-B.....	71
<b>Figure IV.32:</b> Formes de la Rh-B en solution aqueuse. ....	72

# **INTRODUCTION**

## *Introduction Générale*

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants, acides organiques...) ou agricole (pesticides, engrais,...) est devenue actuellement un problème crucial et de grande inquiétude, puisque elle constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les produits chimiques en général ont une certaine toxicité, sont considérés comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces.

De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, médecine,...), s'intéressent de plus en plus ; à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes, ou à l'origine de troubles graves, aussi bien pour les animaux que pour l'être humain.

L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements physiques et chimiques tels que : la coagulation-floculation, la précipitation chimique, l'ultrafiltration, la méthode électrochimique et l'adsorption [1].

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide-liquide.

L'adsorption est l'un des procédés de séparation qui trouve son application dans de larges domaines (l'extraction, l'épuration, la dépollution, etc.). L'adsorption des polluants organiques a fait l'objet de plusieurs recherches.

Une nouvelle alternative consiste à utiliser des adsorbants à base de biomasse comme source naturelle. Parmi ces sources naturelles, on cite les sous-produits de l'industrie oléicole, tels que les grignons d'olives qui sont considérés aussi comme de bons biosorbants grâce à leur composition lignocellulosique.

La biosorption qui est une méthode biologique de récupération des métaux, a été suggérée comme une alternative efficace et économique de traitement des effluents.

Dans ce cadre, nous avons essayé d'étudier le phénomène de sorption des polluants organique ( le Vert Malachite et le Rhodamine) , sur les grignons d'olives que nous avons préparé en passant par un lavage, séchage et calcul granulométrique des grignons d'olives dans différentes conditions opératoires.

Le mémoire est subdivisé en deux parties :

- ✓ La première partie est une synthèse bibliographique dans laquelle, nous présenterons des généralités sur les grignons d'olives, leurs compositions, leurs utilisations et les travaux dont ils ont fait objet. Par la suite, le second chapitre exposera des généralités sur l'adsorption et décrira la cinétique et les éléments influençant l'adsorption.
- ✓ La seconde partie est une étude expérimentale relative aux matériels et méthodes. Cette partie sera consacrée dans un premier temps à une caractérisation physico-chimique des grignons et des d'olives dans laquelle, la préparation, la distribution granulométrique par tamisage et par granulométrie Laser sera déterminée, détermination du pH, taux d'humidité, teneur en cendres et la porosité seront exposés. Dans un second temps, une étude de la sorption de deux micropolluants organique fréquemment présents dans les effluents industriels et domestique : Le Vert Malachite et la Rhodamine-B sur les grignons d'olives (source naturelle) sera déterminée.

A partir de l'interprétation des résultats expérimentaux, nous aboutirons à une conclusion générale qui nous permettra d'avoir des perspectives liées à ce travail.

# **CHAPITRE I**

## **GENERALITES SUR LES GRIGNONS D'OLIVES**

## GENERALITES SUR LES GRIGNONS D'OLIVES

### Partie A : Les olives

#### Définition :

L'olive est le fruit de l'olivier. L'olivier est un arbre au tronc tortueux et noueux qui s'adapte aux sols pentus et caillouteux. Il produit chaque année dès l'âge de quatre ans. Il peut atteindre 10 mètres de hauteur et devenir plusieurs fois centenaire.

La récolte des olives débute fin septembre pour les variétés précoces. Il existe de nombreuses variétés : olives noires et vertes, qui ne sont pas nécessairement de variétés différentes mais correspondant à différents stades de maturité du fruit. L'olive verte au départ devient violette puis noire à sa maturité, plus elle est mûre plus elle est gorgée d'huile [2].

#### I.1. Historique de l'olivier et sa culture

Depuis cinq mille ans, l'olivier est cultivé sur la rive orientale de la méditerranée et les olives sont pressées pour en extraire l'huile. La Phénicie, l'Egypte et la Crète sont les pays producteurs à l'origine du commerce de l'huile d'olive, qui dès le VI<sup>ème</sup> siècle avant notre ère touchait des pays septentrionaux puisqu'on en trouve trace dans la civilisation scythe des grandes steppes russes [3].

L'olivier est classé dans la famille des oléacées où l'on rencontre aussi le frêne et le Lila. Le genre est appelé *Olea* et comporte un grand nombre d'espèces différentes, réparties à la surface du globe. L'espèce qui est cultivée dans le monde méditerranéen est l'*Olea europea* dans laquelle on rencontre l'oléastre ou olivier sauvage, et l'olivier cultivé (*Olea europea sativa*) [4].

#### I.2. Production d'olive

La quasi-totalité d'olives est produite par les pays méditerranéens, dont l'Algérie produit environ 1% de la production mondiale.

##### I.2.1. Production mondiale d'olive

La production d'olive a toujours été concentrée dans les pays du pourtour méditerranéen : Espagne, Portugal, Italie, Grèce, Turquie Tunisie et Maroc.

A eux seuls ces pays représentent plus de 99% de la production mondiale [5]. Les statistiques de la production mondiale pour la saison oléicole (2006-2007) sont illustrées dans le Tableau I.1.

**Tableau I.1:** L'olivier dans le monde 2006/2007 (Conseil Oléicole International, 2007).

<b>Surface totale plantée</b>	9,5 millions hectares
<b>Arbres en production</b>	900 millions
<b>Olives récoltés</b>	14 millions tonnes
<b>Huile d'olive produite</b>	2,8 millions tonnes
<b>Olives de table produite</b>	1,8 millions tonnes

### I.2.1. Production nationale

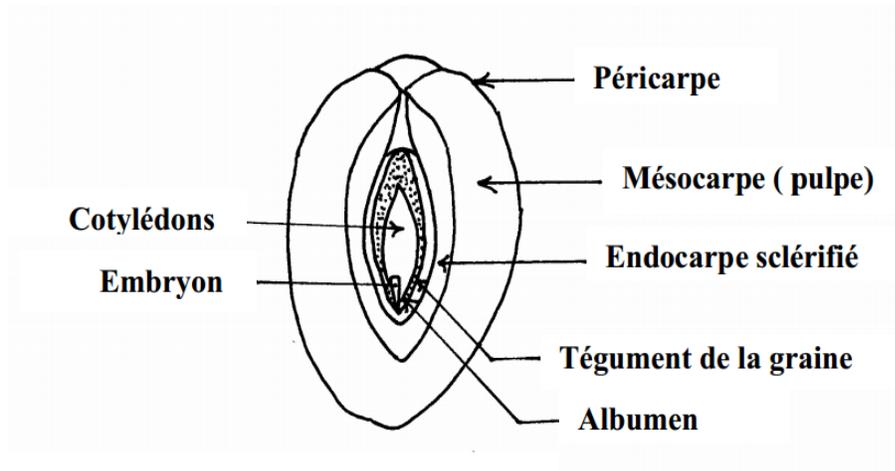
Le Tableau I.2 représente la surface oléicole actuelle de l'Algérie, la quantité des arbres et la production.

**Tableau I.2:** L'olivier en Algérie 2006/2007 (ministère de l'agriculture (Algérie)).

<b>Surface totale plantée</b>	276 253 hectares
<b>Arbres en production</b>	18 313 260
<b>Olives récoltés</b>	208 952 tonnes
<b>Huile d'olive produite</b>	20 538 tonnes
<b>Olives de table produite</b>	81 778 millions tonnes

### I.3. Composition chimiques des olives

L'olive est une drupe, c'est-à-dire, un fruit à noyau ; elle est de forme ellipsoïdale [6]. Sa morphologie est indiquée sur la Figure I.1. Sa composition chimique moyenne est indiquée dans le Tableau I.3.



**Figure I.1:** Composition chimique de l'olive mûre.

**Tableau I.3:** Composition chimique de l'olive mûre.

Constitution	Matière azotée totale	Matière grasse	Cellulose brute	Matière minérale	Extractif non azoté
<b>Épicarpe</b>	9,8	3,4	2,4	1,6	82,8
<b>Mésocarpe</b>	9,6	51,8	12	2,3	24,2
<b>Endocarpe (noyau et amande)</b>	1,2	0,8	74	1,2	22,7

Il est clair que la partie la plus riche en huile est le mésocarpe (ou pulpe) et celle plus riche en cellulose brute est l'endocarpe (ou noyau).

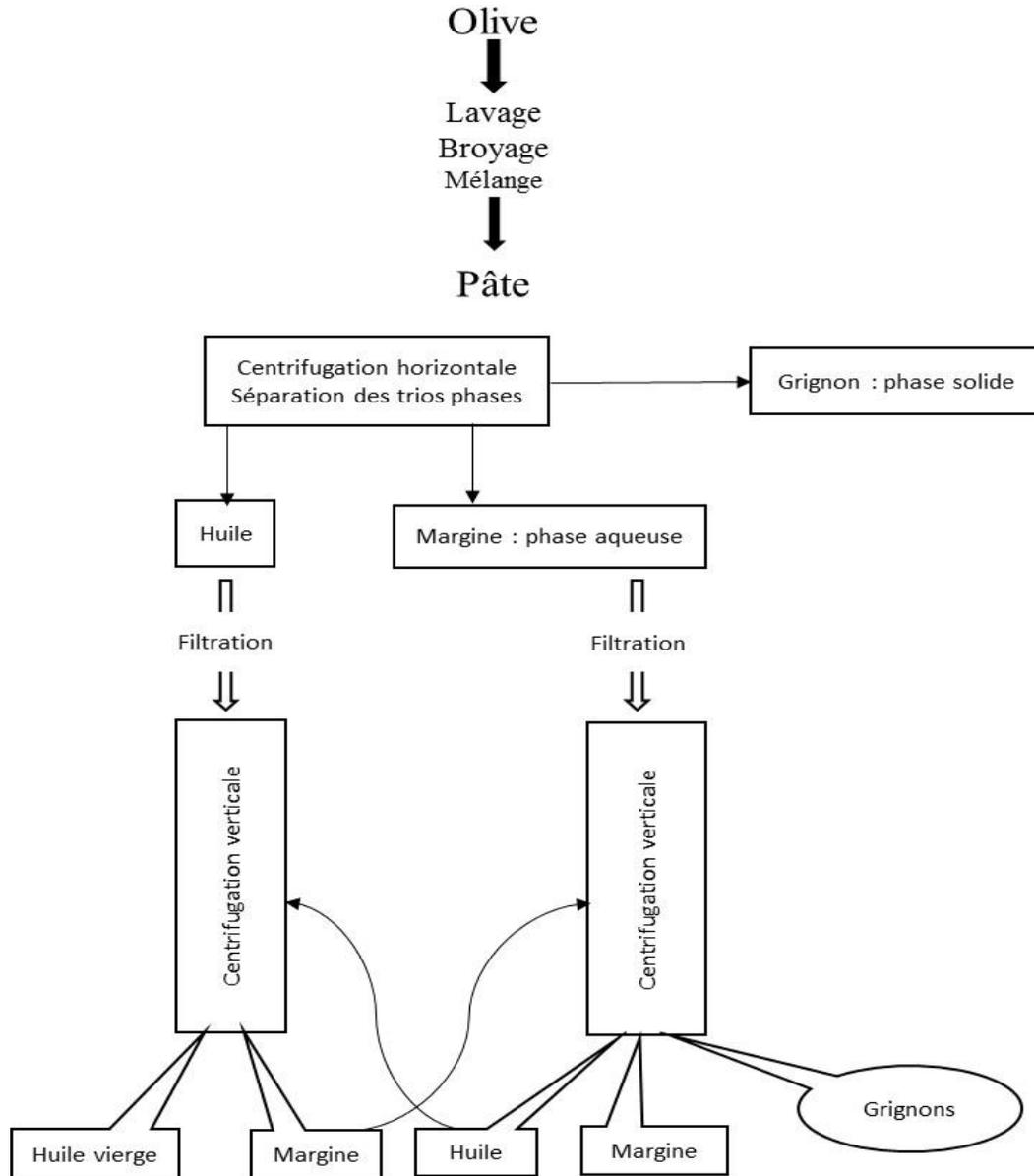
## **Partie B : les grignons d'olive**

### **I.5. Les sous- produits de l'oléiculture**

L'industrie oléicole, en plus de sa production principale qui est l'huile (l'huile d'olive vierge et l'huile de grignon) laisse deux résidus : l'un liquide (les margines) et l'autre solide (les grignons). De plus l'olivier, à travers la taille (annuelle, bisannuelle de rajeunissement, etc.) engendre des feuilles, des brindilles [7].

### I.6. Les grignons d'olive et les principaux sous-produits

Le **grignon d'olive** est un sous-produit du processus d'extraction de l'huile d'olive composé des peaux, des résidus de la pulpe et des fragments des noyaux. Les grignons sont les résidus solides résultant de l'extraction d'huile, alors que les résidus liquides sont dénommés margines [7].



**Figure I.2:** Production de l'huile d'olive.

Selon le traitement subit, les grignons se divisent en :

- Grignon brut : C'est le résidu de l'extraction de l'huile d'olive entière. Ses teneurs relativement élevées en eau et en huile favorisent son altération rapide lorsqu'il est laissé à l'aire libre [7].
- Grignon épuisé : c'est un résidu obtenu après déshuilage du grignon brut par un solvant, l'hexane généralement [7].
- Grignon partiellement dénoyauté : Il résulte de la séparation partielle des débris de noyau de la pulpe par tamisage ou ventilation ;
  - Il est dit « gras » si son huile n'est pas extraite par solvant.
  - Il est dite « dégraissé ou épuisé » si son huile est extraite par solvant [7].

En générale, 100 kg d'olive donnent en moyenne (après trituration par système classique) 33-35 kg de grignon brut (avec une humidité de 25-27%) qui, après épuisement (extraction de l'huile résiduelle) par solvant donnent 25-26 kg de grignon épuisé (avec une humidité de 15%) constitués de 13 à 14 kg de coque et de 12 à 13 de pulpe (avec une humidité de 5 à 8%) [8].

## **I.7. Caractérisation des grignons**

### **I.7.1. Caractérisation physiques**

Les grignons bruts renferment la coque du noyau, réduite en morceaux, la peau et la pulpe broyée de l'olive, environ 25% d'eau et encore une certaine quantité d'huile qui favorisent leur altération rapide.

Les grignons épuisés diffèrent essentiellement par une plus faible teneur en huile et une teneur en eau réduite du fait qu'ils ont été déshydratés au cours du processus de l'extraction [7].

### **I.7.2. Caractérisation chimiques**

Contrairement aux autres tourteaux oléagineux, les grignons bruts sont pauvres en matière azotée et riches en cellulose brute. Ils restent relativement riches en matières grasses.

L'épuisement par les solvants diminue la teneur en matières grasses et augmente relativement les autres teneurs. Le dénoyautage partiel par tamisage ou ventilation réduit les teneurs en cellulose brute (**Tableau I.4**). La pulpe du fait de la séparation totale du noyau avant pression, a la valeur la plus faible en cellulose brute [7].

**Tableau I.4:** Composition chimiques des différents types des grignons.

Type	Pourcentage de matière sèche (%)				
	Matières sèches	Matières minérales	Matières Azotées Totale	Cellulose brute	Matières grasses
Grignon brut	75 – 80	3 – 5	5 – 10	35 – 50	8 – 15
Grignon Gras partiellement dénoyauté	80 – 95	6 – 7	9 – 12	20 – 30	15 – 30
Grignon Epuisé	85 – 90	7 – 10	8 – 10	35 – 40	4 – 6
Grignon Epuisé partiellement dénoyauté	85 – 90	6 – 8	9 – 14	15 – 35	4 – 6
Pulpe grasse	35 – 40	5 – 8	9 – 13	16 – 25	26 – 33

### I.8. Les Travaux réalisés sur les grignons d'olives

F. Pagnanelli et al 2003 [9] ont fait l'étude sur la biosorption des métaux sur le grignon d'olive. Une caractérisation de l'adsorbant (titrage potentiométrique, analyse IR). Le titrage potentiométrique et les tests d'adsorption des systèmes à métal unique (Pb, Cu, Cd) sur le grignon d'olive à l'état natif et traité sont représentés par un modèle d'équilibre qui décrit la concurrence entre les métaux lourds et les ions d'hydrogène en solution. Les résultats obtenus ont permis de constater que le maximum de rétention des métaux augmente avec l'augmentation du pH de la solution (de 3 à 5) à cause de la compétition entre les métaux et les protons pour les mêmes sites actifs. Lors de l'augmentation du pH, les sites actifs sur le grignon d'olive se dissocient et deviennent chargés négativement ce qui cause l'attraction des métaux chargés positivement présents dans la solution. A un  $\text{pH} > 8$  on constate une précipitation des métaux lourds, ce qui cause une diminution de rétention des métaux.

Les travaux réalisés par S. Doyurum et al. en 2006 [10] ont permis l'étude de l'élimination des métaux lourds des eaux usées en utilisant les grignons d'olive comme adsorbant. L'effet du temps de contact, le pH, la température et la concentration d'adsorbat sur les performances d'adsorption de la patte d'olive pour les ions de Pb(II) et Cd(II) a été examiné

par des essais en batch. L'adsorption des ions de Pb (II) et Cd(II) a été réalisée pour chaque métal séparément. Après la détermination des conditions optimums, la désorption de ces ions de la surface d'adsorbant a été aussi examinée.

I. Kula et al en 2008 [11] se sont basés dans leur étude sur l'élimination des ions de Cd(II) d'une solution aqueuse par adsorption sur charbon actif préparé à partir des grignons d'olives. Différentes quantités d'activant chimique ( $ZnCl_2$ ) ainsi que la taille des particules d'adsorbant ont été étudiés pour optimiser la surface spécifique de l'adsorbant. La procédure expérimentale d'adsorption a été étudiée à différents paramètres tels que, la dose de l'adsorbant, la température, le temps d'équilibre et le pH de la solution. Selon les résultats expérimentaux, le temps d'équilibre, le pH optimum et la dose d'adsorbant obtenus étaient : 60 min, le pH supérieur à 6 et la dose de l'adsorbant égale à 1g/50ml, respectivement [11].

Le but de l'étude réalisée par Y. Nuhoglu et al en 2008 [12] est d'évaluer l'adsorption du Ni (II) d'une eau usée synthétique au moyen des déchets de grignon d'olive des huileries. Les études cinétiques en batch étaient performées dans le but d'étudier les concentrations en adsorbant et adsorbat, le pH de la solution, la vitesse d'agitation et la température. Le maximum d'adsorption de Ni (II) était obtenu à un pH égale à 4. L'équilibre d'adsorption du Ni (II) à différentes températures était décrit par les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les résultats d'équilibre correspondaient bien aux isothermes de Langmuir et Temkin. La capacité d'adsorption du grignon d'olive obtenue selon l'isotherme de Langmuir est de 14,8mg/g. Les résultats de l'étude thermodynamique indiquaient que la réaction d'adsorption est spontanée ( $\Delta G < 0$ ), légèrement endothermique ( $\Delta H > 0$ ) et irréversible ( $\Delta S > 0$ ). Les modèles cinétiques du pseudo- premier ordre, pseudo- second ordre, Elovich et la diffusion intra particulaire étaient utilisés pour décrire les cinétiques de biosorption.

# **CHAPITRE II**

## **GENERALITES SUR L'ADSORPTION**

## GENERALITES SUR L'ADSORPTION

### Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries textiles, chimiques, pétrolières et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influençant l'adsorption.

### II.1. Généralités sur l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER, en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une absorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse [13].

L'adsorption est un phénomène de surface universel. En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité.

L'adsorption est la fixation des molécules dissoutes par la phase solide. Cette fixation est due à l'établissement de liaisons secondaires de surface entre l'adsorbant et la molécule adsorbée : liaison dipôle-ion, ou dipôle-dipôle ou liaison de Van der Waals [14].

Dans le domaine de traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent à l'état de traces [15]. Les composés adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint [16].

L'équilibre d'adsorption, entre adsorbant et adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont le pH, la porosité, la température, la concentration, la nature de l'adsorbant (composition, structure, porosité et état granulométrique) et la nature de l'adsorbât [17].

### II.2. Type d'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

### II.2.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches). La fixation de l'adsorbat sur la surface du solide se fait essentiellement par des forces électrostatiques de type dipôles, liaisons hydrogène ou Van Der Waal. Elle est réversible et se produit sans modification significative des molécules adsorbées. Ce processus dégage une chaleur entre 8 et 21 KJ/mole [18].

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux.

### II.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons covalentes ou ioniques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées [18].

L'énergie d'adsorption, relativement élevée, est de l'ordre de 200 kJ/mole (20 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption [19]:

**Tableau II.1:** Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

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

### II.3. Les facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

**1- Surface spécifique :** L'adsorption lui est proportionnelle [17]. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [20].

**2- Porosité :** La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [21].

**3- Nature de l'adsorbat :** D'après la règle de « LUNDENIUS » moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. D'après la règle de « TRAUBE », l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues [17].

**4- Polarité :** Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) [22].

**5- pH :** Le pH a parfois un effet non négligeable sur caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [20].

**6- Température :** L'adsorption est un phénomène exothermique. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C [23].

#### **II.4. Types d'adsorbants**

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les aluminés activées, les gels de silice et les argiles activées [24].

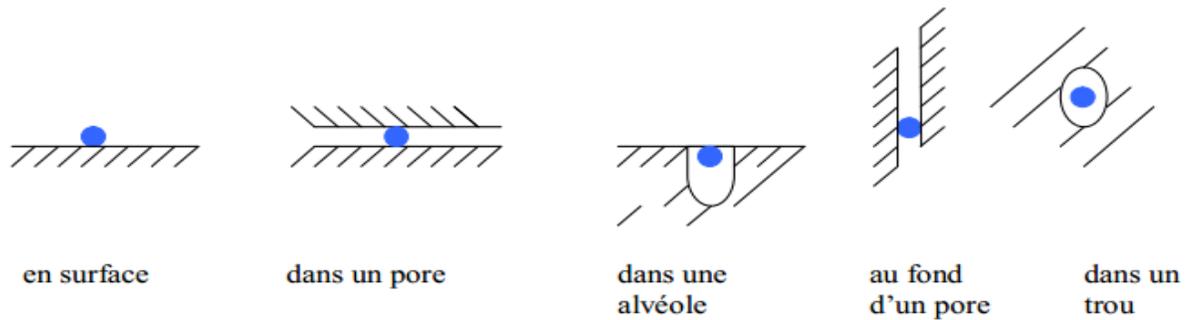
**Tableau II.2:** Différentes types d'adsorbants.

Types d'adsorbants	Caractéristiques	
	Origine	Méthode d'obtention et principales caractéristiques
Charbon actif	Charbon ou matériau végétal	-Préparés par pyrolyse. -Plusieurs centaines de qualités suivant le précurseur et les conditions de traitement
Zéolithe	Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2M, n SiO_2)$ . (M est un alcalin ou alcalino-terreux)	-Cristaux de synthèse. -Plus de 100 espèces différentes par la valeur de n et la structure cristallographique.
Alumine activée	$Al_2O_3, 0,5H_2O$	-Produit de synthèse. -Surface couverte de groupements Al OH -Adsorbants amorphes, moyennement polaire et hydrophile. -Surface spécifique 150 à 300 $m^2.g^{-1}$
Gel de silice	$(SiO_2)_n, (H_2O)_x$	-Procédé hydrothermal (formation du $Si(OH)_4$ puis polycondensation progressive) -Surface couverte de groupements Si OH. -adsorption préférentielle par liaison hydrogène. -surface spécifique 350 à 800 $m^2.g^{-1}$ .
Argile activée	Des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes.	-Produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. -Structure cristalline différente de celle des Zéolithes.

### II.5. Mécanisme d'adsorption

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle des liquides et elles sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface : on dit qu'elles s'adsorbent.

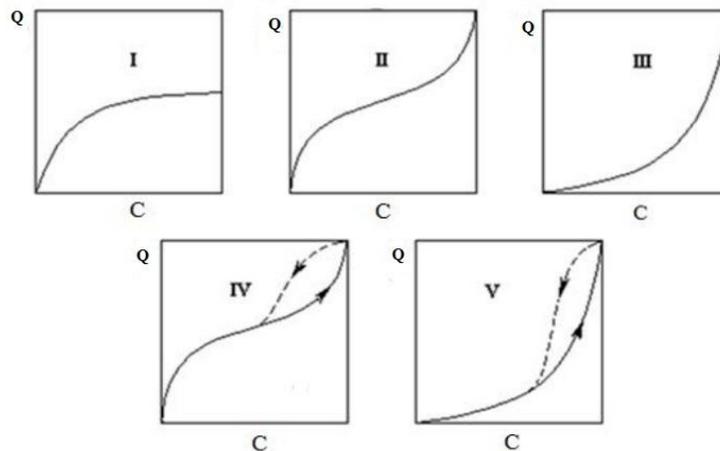
La force qui retient une molécule adsorbée dépend de la configuration spatiale de l'interface.



**Figure II.1:** Configuration spatiale des différentes interfaces.

## II.6. Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les isothermes d'adsorption représentent les quantités adsorbées à l'équilibre en fonction de la concentration de soluté à une température donnée Figure II.2. On distingue cinq types d'isotherme [25].



**Figure II.2:** Différents types d'isothermes d'adsorption.

**II.6.1. Isotherme de type I :** Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique. Il est généralement obtenu dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.

**II.6.2. Isotherme de type II :** C'est le type le plus fréquent et selon Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T), la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie jusqu'à la condensation capillaire.

**II.6.3. Isotherme de type III :** La concavité des courbes de ce type est vers l'axe des ordonnées (quantité du soluté).une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant.

Les types II et III sont généralement observés dans le cas des adsorbants ayant des distributions larges des tailles des pores.

Généralement, ces trois types d'isotherme sont réversibles. La désorption suit la même courbe que l'adsorption.

**II.6.4. Isotherme de type IV :** Ce type d'isotherme résulte de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est presque complète.

**II.6.5. Isotherme de type V :** Dans ce type, il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie. Cela traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible.

Les types IV et V présentent une boucle d'hystérésis caractéristique des mésopores (condensation capillaire) et un plateau de saturation (remplissage complet des mésopores).

## **II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption**

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude d'adsorption, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté ( $Q_e = f(C_e)$ ) dans un solvant à une température donnée, nous citons ci-dessous les trois principaux types :

### **II.7.1. Isotherme de Freundlich**

En 1926, FREUNDLICH a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution [26].

Il est donné par la relation suivante :

$$Q_e = K.C_e^n \quad \dots\dots\dots Eq(1)$$

- $Q_e$  : quantité adsorbée de soluté en mg par g d'adsorbant.
- $C_e$ : concentration à l'équilibre en  $mg.l^{-1}$ .
- $K$  et  $n$  : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement.

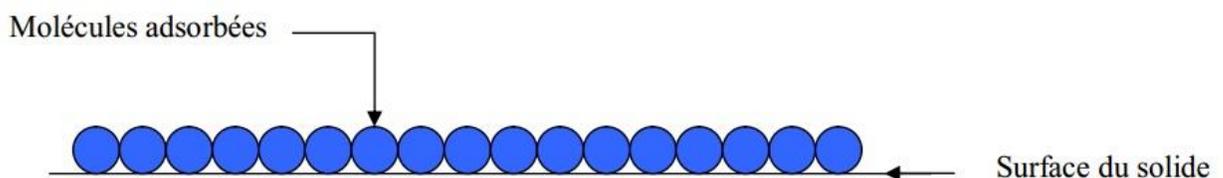
### II.7.2. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est proposée en 1918. C'est un modèle simple et largement utilisé.

L'équation de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes [13]:

- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide, chaque site ne pouvant recevoir qu'une particule de gaz.
- Tous les sites sont thermodynamiquement identiques, et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées, ceci implique que la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement de la surface.

Tout ceci revient à dire que l'adsorption ne concerne qu'une monocouche.



**Figure II.3:** Modèle d'une monocouche.

Il est déterminé par l'équation suivante :

$$Q_e = Q_{\max} \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad \dots\dots\dots Eq(2)$$

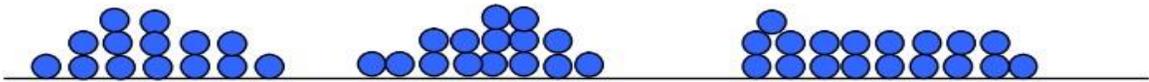
- $Q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre de soluté en mg par g d'adsorbant.

- $Q_{max}$ : capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en  $\text{mg.l}^{-1}$ .
- $K$  : paramètre de Langmuir.

### II.7.3. Isotherme de B.E.T

L'isotherme de BET, proposée en 1938, repose sur les hypothèses suivantes :

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant
- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de Condensation retient les molécules successives suivantes.



**Figure II.4:** Modèle des multicouches.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de BET s'écrit :

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)Q_e} = \frac{1}{kQ_0} + \frac{(k-1)C_e}{kQ_0C_s} \quad \dots\dots\dots Eq(3)$$

Tel que :

$C_s$  : Concentration de saturation en  $(\text{mg.l}^{-1})$ .

$Q_e$  : quantité adsorbée, en  $(\text{mg.g}^{-1})$ .

$Q_0$  : capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en  $(\text{mg.g}^{-1})$

$k$  : constante déterminée empiriquement.

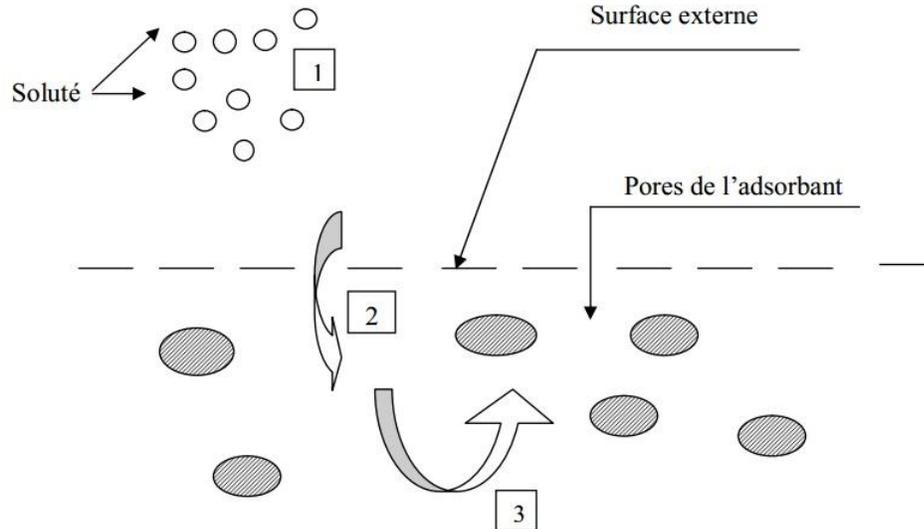
### II.8. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle.

L'équilibre d'adsorption d'un mélange est atteint plus ou moins vite selon la vitesse d'adsorption. Ce sont les étapes de transfert de masse externe et du transfert interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption. En effet, il est admis que l'adsorption d'un composé sur un solide poreux a lieu selon un processus comportant 03 étapes :

- Le transfert de masse externe, impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbât au travers du film liquide vers la surface de l'adsorbant ;
- Le transfert de masse interne, impliquant la diffusion de l'adsorbât dans les pores de l'adsorbant, de la surface extérieure vers les sites actifs ;
- L'adsorption proprement dite.

C'est généralement l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption dans le cas d'un solide poreux. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption [27]. La figure II.5 schématise les transferts de matière successifs.



**Figure II.5:** Etapes de la diffusion d'une molécule lors de son adsorption.

- (1) : Le soluté diffuse vers l'adsorbant.
- (2) : Le soluté diffuse dans les pores de l'adsorbant.
- (3) : L'adsorption a lieu.

**CHAPITRE III**  
**MATERIELS ET METHODES**

## MATERIELS ET METHODES

### Introduction

Ce chapitre expose les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés d'un matériau naturel d'origine végétale (le grignon d'olives), le protocole et la procédure expérimentale de la capacité d'adsorption de ce grignon d'olives vis-à-vis les micropolluants organiques.

La connaissance de ces caractéristiques est nécessaire pour identifier notre matériau et pour contribuer à la compréhension de plusieurs phénomènes. Nous présentons quelques caractéristiques les plus importantes.

### III.1. Préparation des grignons d'olives

Les grignons d'olive sont lavés à l'eau courant afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes ainsi que les substances hydrosolubles jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire puis on rince avec de l'eau distillée. Ils sont ensuite épuisés par de l'hexane pour éliminer l'huile résiduel.

La matière première ainsi lavée et séchée à l'air libre puis à 110°C pendant 24 heures dans une étuve. Ensuite, les grignons d'olives sont broyés et tamisés. Seules les fractions de diamètre (1 – 0,5 mm) ; (0,5 – 0,2 mm) et inférieure à 0,1mm seront étudiés.

### III.2. Méthode de caractérisation

#### III.2.1. Distribution granulométrique :

La granulométrie est l'étude de la répartition des éléments selon leur taille, dans le cas d'un matériau fractionné. C'est une caractéristique fondamentale qui est en relation directe avec toutes les opérations unitaires de broyage, séparation, mélange et transfert. La détermination de la distribution de la taille des particules est réalisée par différents procédés : tamisage et les techniques de diffraction laser.

#### III.2.1.1. Détermination de la distribution granulométrique par tamiseur

Cette manipulation consiste à réaliser l'analyse granulométrique à l'aide d'un tamiseur de type **RETSCH AS 200** d'une quantité des grignons d'olives pour voir la distribution granulométrique.

#### Matériel utilisé :

- Un tamiseur électrique.
- Les tamis de diamètre : 1,8 ; 1,18 ; 1 ; 0,8 ; 0,5 ; 0,4 ; 0,2 ; 0,1mm.

- Un échantillon de masse égale à 500g.
- Une balance.
- Un pinceau.

**Mode opératoire :** l'essai consiste à classer les différents grains constituant l'échantillon en utilisant une série de tamis, emboîtés les uns sur les autres dont les dimensions des ouvertures sont décroissantes du haut vers le bas.

500g du matériau étudié (les grignons d'olives) est versé en haut de la colonne de tamis et celle-ci entre en vibration à l'aide du tamiseur électrique pendant 15 min.

La vibration fait descendre les grains à travers les tamis jusqu'à ce qu'ils soient bloqués par le tamis de la maille correspondante au diamètre du grain.

Soit  $m_1$  la masse du refus du tamis 1 ayant la plus grande maille,  $m_2$  la masse refus du tamis 2 immédiatement inférieur au premier.

L'opération du tamisage est poursuivie pour tous les tamis pris dans l'ordre des ouvertures décroissantes.

Le tamisât présent sur le fond de la colonne du tamis est également pesé.

#### **III.2.1.1.1. Calcul du coefficient d'uniformité**

Il s'agit du rapport entre deux diamètres apparents, définis de telle sorte que la taille de 60%, et respectivement 10%, des particules soit inférieure,  $d_{60}$  et  $d_{10}$  étant les valeurs lues en abscisse pour les points de la courbe granulométrique correspondant à des ordonnées de 60% et 10%

$$CU = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad \dots\dots\dots \quad Eq(4)$$

Ce coefficient constitue un indice d'uniformité de la courbe granulométrique ou d'irrégularité de la distribution de la taille des particules. L'uniformité d'une courbe est alors généralement déterminée par rapport à la référence suivante :

$CU < 2 \Rightarrow$  la granulométrie est dite uniforme.

$CU \geq 2 \Rightarrow$  la granulométrie est dite variée.

Il s'agit d'un indice très sélectif. La courbe granulométrique ( $T\% = f(d)$ ) d'un sol uniforme est en effet très pentue entre les ordonnées de 10 et 60%.

- CU : coefficient d'uniformité.
- $d_{60}$  : diamètre de 60% de l'échantillon.
- $d_{10}$  : diamètre de 10% de l'échantillon.
- T% : Tamisât
- d : diamètre



**Figure III.1:** Tamiseur électrique.

#### III.2.1.1.2. Calcul du diamètre moyen $d_{moy}$

Pour calculer le diamètre moyen  $d_{moy}$ , on utilise la méthode graphique. Le diamètre moyen représente 50% des noyaux d'olives et est représenté par le point d'intersection des deux courbes  $T\% = f(d)$  et  $R\% = f(d)$ .

- R% : Refus cumulée

#### III.2.1.2. Détermination de la distribution granulométrique par granulométrie laser

La distribution granulométrique des grignons d'olive broyés de chaque échantillon  $d_1$  (1 - 0,5 mm),  $d_2$  (0,5 - 0,2 mm) et  $d_3$  (<0,1mm) est réalisée au laboratoire de l'Université "USTHB" de Bab Ezzouar. Elle est déterminée à l'aide d'un appareil de granulométrie laser de marque *MALVEN Hydro 2000 mu.*



**Figure III.2:** Granulométrie laser humide.

La technique permet de mesurer la distribution de la taille des particules et la surface spécifique des particules du diamètre dominant [28].

Le faisceau laser traverse la cellule d'analyse qui contient l'échantillon. La lumière diffractée par les particules collectées au niveau d'une lentille qui réoriente l'image de diffraction sur les mêmes détecteurs.

L'analyse et la comparaison des distributions granulométrique des particules s'effectuent généralement sur un nombre de grandeurs, telles que :

- **D(0,1)** : la taille des particules pour 10% en volume de l'échantillon.
- **D(0,5)** : la taille des particules pour 50% en volume de l'échantillon.
- **D(0,9)** : la taille des particules pour 90% en volume de l'échantillon.
- **Span (polydispersité) = (D(0,9)-D(0,1))/D(0,5)** : mesure l'étalement de la distribution granulométrique en volume [29].

### III.2.3. Taux d'humidité

C'est le rapport exprime en pourcentage du poids de l'eau contenue dans les grignons d'olives au poids du même matériau sec.

**Mode opératoire** : on pèse 2g des grignons d'olives qu'on introduit dans un verre de montre ( $m_0$ ), on place ensuite l'échantillon dans l'étuve à 105 °C pendant une heure. On pèse de nouveau l'échantillon ( $m_1$ ). Le taux d'humidité est donné par la relation :

$$H \% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots Eq(5)$$

Tel que :

$m_0$  : la masse du grignon d'olive mis dans le vert de monter avant séchage en (g).

$m_1$  : la masse des grignons d'olives après séchage en (g).

### III.2.4. Taux de cendre

Il permet de connaître la part des matières organique qui entre dans la composition des grignons d'olives.

**Mode opératoire :** un échantillon de 2g de grignon d'olives est séché à l'étuve pendant 12 heures puis placé dans un creuset en céramique. Ce creuset est mis par la suite dans un four réglé à 600 °C pendant 45 min jusqu'à l'obtention d'une couleur grise claire au blanchâtre. Une fois, la carbonisation est terminée, le creuset est ensuite retiré du four, refroidi à l'air libre puis pesé. Le taux de cendre est calculé par la formule suivante :

$$C \% = \frac{P_0 - P_1}{P_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots \text{Eq}(6)$$

Tel que :

$P_0$  : Le poids du creuset remplis avant carbonisation en (g).

$P_1$  : Le poids du creuset remplis après carbonisation en (g).

### III.2.5. Détermination de la porosité

La porosité est une des propriétés essentielles des adsorbants. Elle est due à la présence de pores, de canaux et de cavités de différentes dimensions dans la structure des solides. La porosité influence la diffusion des molécules à l'intérieur du solide.

**Mode opératoire :** dans une éprouvette de 10ml, on met un volume du solide de masse  $M_1$  on ajoute du méthanol  $M_2$  jusqu'à atteindre le volume de 2ml dans l'éprouvette. La porosité ( $\varepsilon$ ) est déterminée par la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_t} = \frac{(\frac{M_2 - M_1}{\rho_{m\acute{e}th}}) - V_2}{V_t} \quad \dots\dots\dots \text{Eq}(7)$$

Tel que :

$M_1$  : la masse de l'éprouvette rempli de solide (g).

$M_2$  : la masse de l'éprouvette rempli de solide et de méthanol (g).

$V_2$  : volume du méthanol absorbé par le solide.

$V_t$  : volume total dans l'éprouvette.

$\rho_{m\acute{e}th}$  : Densité du méthanol (0,789 g.cm<sup>-3</sup>).

### III.2.6. Détermination de la densité apparente

La densité apparente est la densité du solide sec, concernant l'ensemble fraction solide et pores. Elle est déterminée par la méthode suivante :

**Mode opératoire :** l'opération consiste à peser une éprouvette de 10 ml remplie avec des grignons d'olives broyés en poudre jusqu'à 10 ml. La formule suivante permet le calcul de la densité :

$$D = \frac{\rho_{\text{grig}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{\frac{m}{V}}{\rho_{\text{eau}}} \quad \dots\dots\dots \text{Eq}(8)$$

Tel que :

$\rho_{\text{grig}}$  : masse volumique de grignon d'olive.

$\rho_{\text{eau}}$  : masse volumique de l'eau.

m : la masse des grignons d'olives.

V : volume de l'éprouvette.

### III.2.7. Mesure du pH

Le pH est une notion qui permet de façon commode et désigner le caractère acide, basique ou neutre d'une solution [30].

**Mode opératoire :** dans un ballon muni à un réfrigérant, on met une masse d'adsorbant (2g), à laquelle on ajoute de l'eau distillée. On procède ensuite à un chauffage à reflux pendant 30min à 80°C puis au refroidissement. Le pH de la suspension est mesuré à l'aide d'un pH-mètre [30].

### III.2.8. Propriétés acido-basiques de surface ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage selon le protocole de Kummert et Stumm (1980) [31] et Sigg et Stumm (1981) [32]. Le titrage est réalisé à l'aide d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (0,01M) et l'hydroxyde de sodium NaOH (0,01M) dans une solution de 0,1g de l'adsorbant dans 100mL d'eau distillée. La détermination de la charge de surface est réalisée en utilisant l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_b - C_a + [OH^-] - [H_3O^+])}{m} \dots\dots\dots Eq(9)$$

Tel que :

$Q_e$  : charge de surface en mol.g<sup>-1</sup>.

$C_a$  : quantité d'acide ajoutée en mol.L<sup>-1</sup>.

$C_b$  : quantité de base ajoutée en mol.L<sup>-1</sup>.

$m$  : prise d'essai en g.L<sup>-1</sup>.

Avec:

$$pH = -\log[H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$[H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]}$$

### III.2.9. Analyse structurale par spectroscopie IRTF :

La spectrométrie infrarouge (IR) fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide). Elle s'utilise principalement pour l'analyse quantitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend :

- Type d'atomes de la liaison
- Type de la liaison.

Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges.

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [33] :

- proche infrarouge :  $\lambda = 0.8$  à  $2.5$  mm (ou  $\nu = 4000$  à  $12500$  cm<sup>-1</sup>).

- moyen infrarouge :  $\lambda = 2.5$  à  $25$  mm (ou  $\nu = 400$  à  $4000$   $\text{cm}^{-1}$ ).
- lointain infrarouge :  $\lambda = 25$  à  $1000$  mm (ou  $\nu = 10$  à  $400$   $\text{cm}^{-1}$ ).

### III.2.10. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des poudres est observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette analyse est complémentaire de la précédente car elle permet de vérifier l'hypothèse de sphéricité des particules. L'observation microscopique rend compte de l'état de surface des poudres [34]. La technique d'imagerie basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images de la surface d'un échantillon en trois dimensions [35].

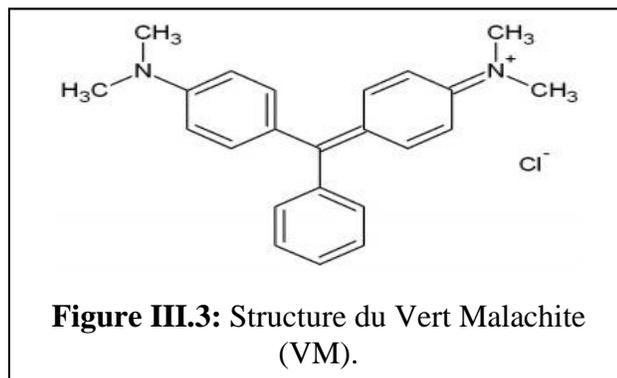
Dans le but d'une meilleure compréhension des phénomènes de sorption et afin d'observer le comportement de grignon vis-à-vis le colorant. Les échantillons ont été prélevés avec précaution et ils ont été pris au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL JSM 60-63 LV, sous une tension électrique de 10 kV. Chacun des échantillons des deux types de membranes a été alors fixé sur un support au moyen d'un film de carbone puis métallisé avec de l'or pendant 4 fois 20 s dans un pulvérisateur atomique cathodique. Cette étude permet d'observer l'état de la biomasse avant et après sorption.

## III.3. Application à la biosorption

### III.3.1. Polluants étudiés

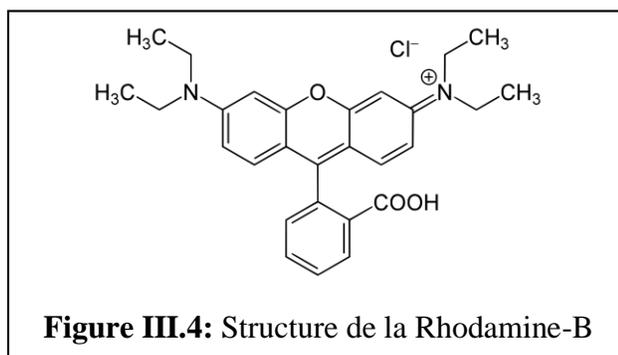
#### III.3.1.1. Vert malachite (VM)

Le vert malachite est un produit chimique toxique essentiellement réputé pour ses qualités de colorant bleu-vert. Du point de vue application il a été utilisé pour traiter les parasites, les infections fongiques et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson [36]. La formule semi-développée du VM la Figure III.3 :



### III.3.1.2. Rhodamine-B (Rh-B)

L'un des plus importants colorants xanthéniques dont est largement utilisé dans les textiles et les produits alimentaires. Il est nocif en cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux et provoque une irritation de la peau, des yeux et des voies respiratoires. Plusieurs travaux ont prouvé expérimentalement la haute toxicité de la Rh-B envers les êtres humains et les animaux et également sa cancérogénicité et sa neurotoxicité [37]. La formule semi-développée de la Rh-B est représentée sur la figure III.4 :



**Tableau III.1:** Propriétés physico-chimiques des adsorbats utilisés.

Adsorbats	Masse molaire (g.mole <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\max}$ (nm)	pKa
Vert malachite (VM)	364	617	10
Rhodamine B (RhB)	479	553	6,41

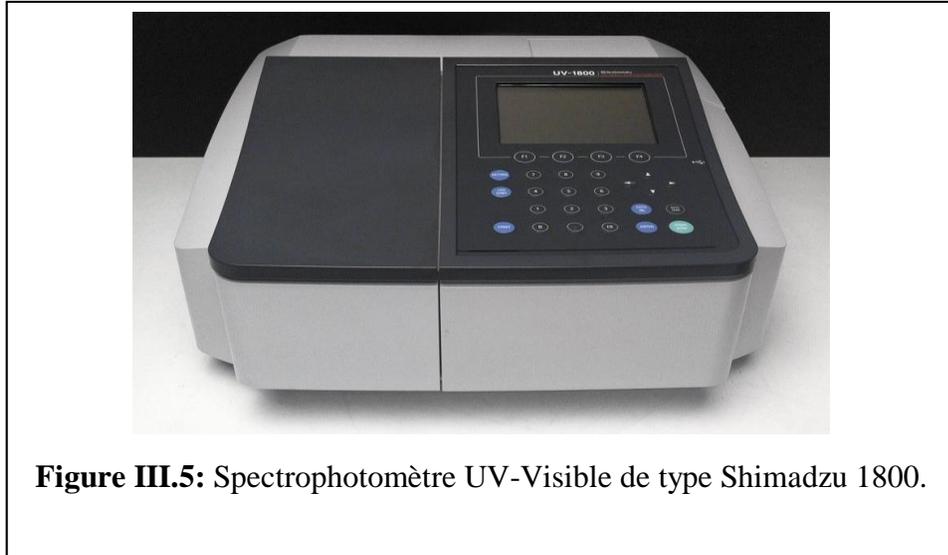
### III.3.2. Préparation des solutions

Les deux solutions utilisées sont préparées à des concentrations initiales de 50 mg.l<sup>-1</sup>, dans des flacons sombres à bouchons, à partir des solutions mères de 1g.L<sup>-1</sup> préalablement préparées.

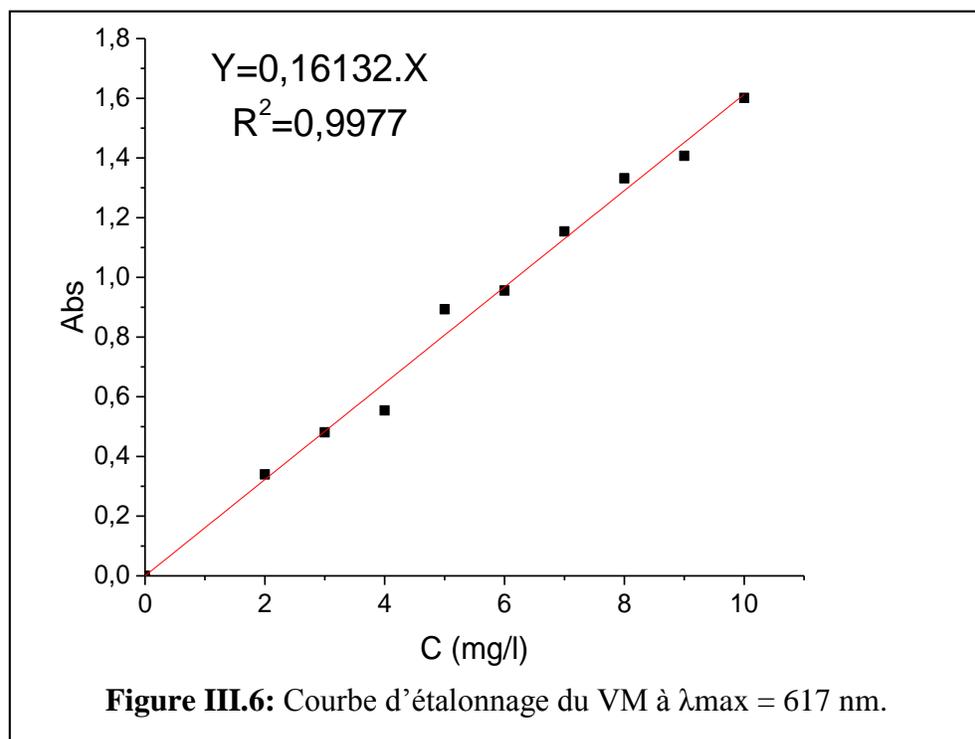
### III.3.3. méthode de dosage

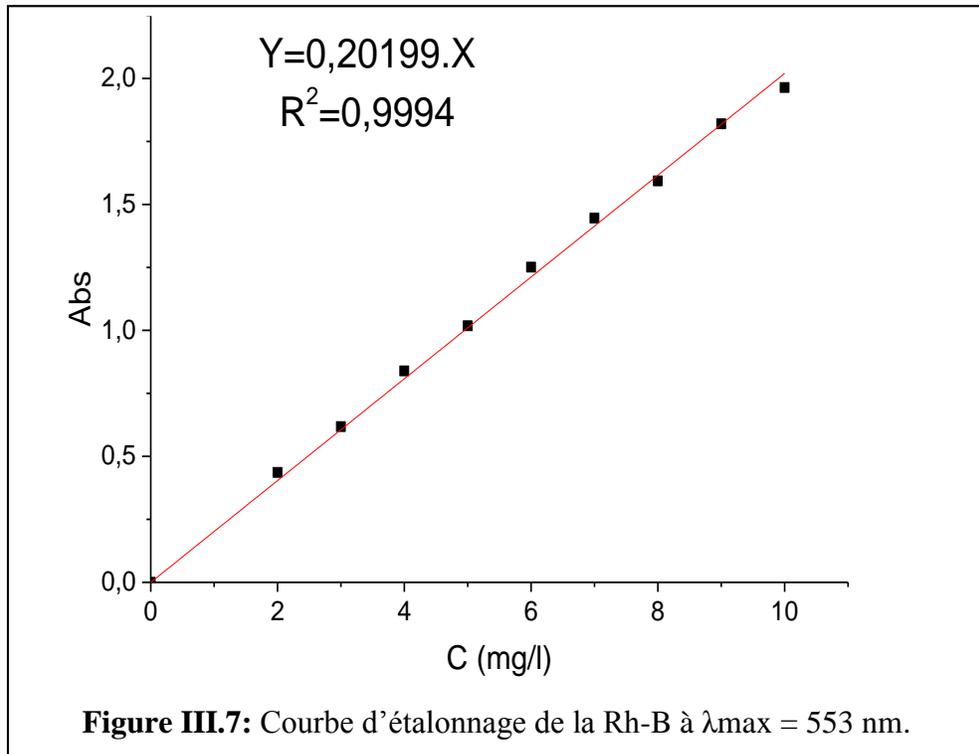
#### III.3.3.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-Visible de type **SHIMADZU 1800** piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm.



Nous avons établi ainsi la courbe d'étalonnage dans laquelle nous avons représenté la densité optique représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution du Vert Malachite (VM) et de la Rhodamine-B (Rh-B).





### III.3.4. Protocole expérimentaux

#### III.3.4.1. Effet de la taille de particule des grignons d'olives

Pour étudier l'effet de la granulométrie des grignons d'olives, différentes tailles ont été choisies ( $0,5 < d_1 < 1\text{mm}$  ;  $0,2 < d_2 < 0,5\text{mm}$  ;  $d_3 < 0,1\text{mm}$ ).

Tous les essais ont été effectués pour une masse 0,5g et concentration initiale de colorons organique (VM, Rh-B) de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  à pH de la solution (pH=5,5).

Nous avons pu déterminer le pourcentage de biosorption afin d'évaluer les performances de biosorption de ces différents échantillons vis à vis le VM et de la Rh-B. Ce pourcentage d'adsorption ( $P_{ads}$ ) est calculé selon l'équation suivante :

$$P_{ads} \% = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad \dots\dots\dots Eq(10)$$

Tel que :

$C_0$  : concentration initiale en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

$C_e$  : concentration à l'équilibre en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

### III.3.4.2. Cinétique d'adsorption

Pour la détermination du temps de contact. On introduit un volume de 100 ml de la solution contenant une concentration de  $50 \text{ mg.l}^{-1}$  de soluté à un pH de 5,5 et à température ambiante. On introduit ensuite une masse de 0,5 g d'adsorbant. Le mélange est agité à  $200 \text{ tr.min}^{-1}$  à l'aide d'un secoueur de type **EDMUND BÜHLER GMBH SM-30** sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 250 ml.

Des prélèvements sont effectués à différents intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures de contact. Après filtration, les solutions du VM et Rh-B sont analysés directement par spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes appropriées (pour VM, Rh-B).



**Figure III.8:** Secoueur de type EDMUND BÜHLER GMBH SM-30.

### III.3.4.3. Isotherme d'adsorption

Dans le même dispositif expérimental, on introduit une solution de 100 ml à concentration de  $50 \text{ mg.ml}^{-1}$  du VM et Rh-B, Les expériences sont réalisées dans une série de petits flacons de 250 ml. Par la suite, nous introduisons des masses, variant de 0,1g à 1g de l'adsorbant à un pH 5,5. Le mélange est agité à une vitesse de  $200 \text{ tr.min}^{-1}$  et maintenu à une température de  $25^{\circ}\text{C}$ . Lorsque l'équilibre est atteint, des prélèvements sont effectués après 3heures, filtrés puis

analysé. La quantité de produit adsorbée est exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \dots\dots\dots Eq(11)$$

Tel que :

$Q_e$  : la quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$C_0$  : la concentration initiale de la solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$C_e$  : la concentration résiduelle à l'équilibre du soluté ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$V$  : le volume de l'adsorbat (L).

$m$  : la masse de l'adsorbant (g).

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe :  $Q_{ad} = f(C_e)$

#### **III.3.4.4. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la biosorption**

Nous avons étudié les isotherme d'adsorption de colorant organique (VM ; Rh-B) sur les grignons d'olives à l'aide des modèles simples à savoir le model de Freundlich et le model Langmuir.

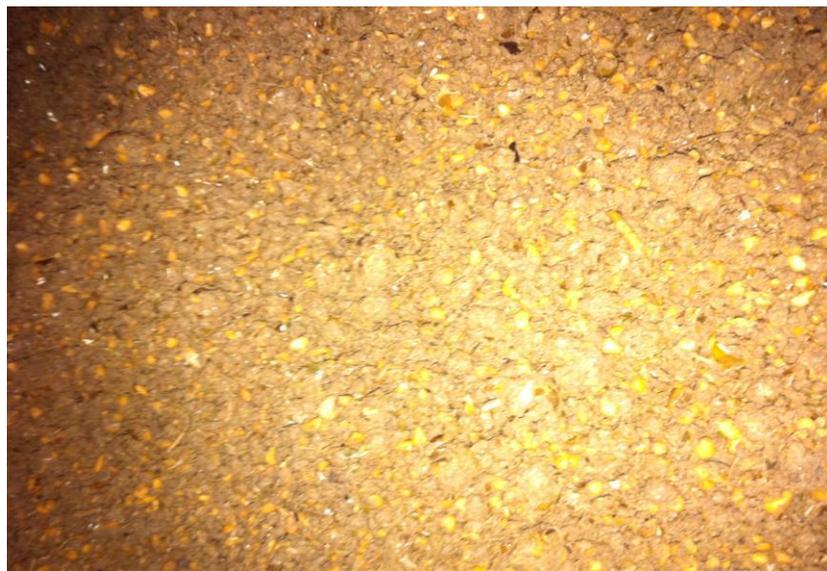
#### **III.3.4.5. Effet du pH**

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption. Des échantillons des grignons d'olives de masses toutes égales à 0,5g sont mélangées avec des volumes 100mL de solutions du polluant à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , dans des béchers de 250mL, pour des valeurs de pH compris entre 3 et 10, en milieu acide, neutre et basique. Le pH des solutions est ajusté par quelques gouttes des solutions concentrées de HCL ou NaOH 0,1 M. Les mélanges sont ensuite agités pendant 120 min à  $25^\circ\text{C}$ . Les concentrations résiduelles de la solution polluante sont déterminées par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde.

**CHAPITRE IV**  
**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les grignons d'olives préparés selon le mode opératoire cités au paragraphe III-1 a donné un matériau sec, d'une couleur marron clair homogène.



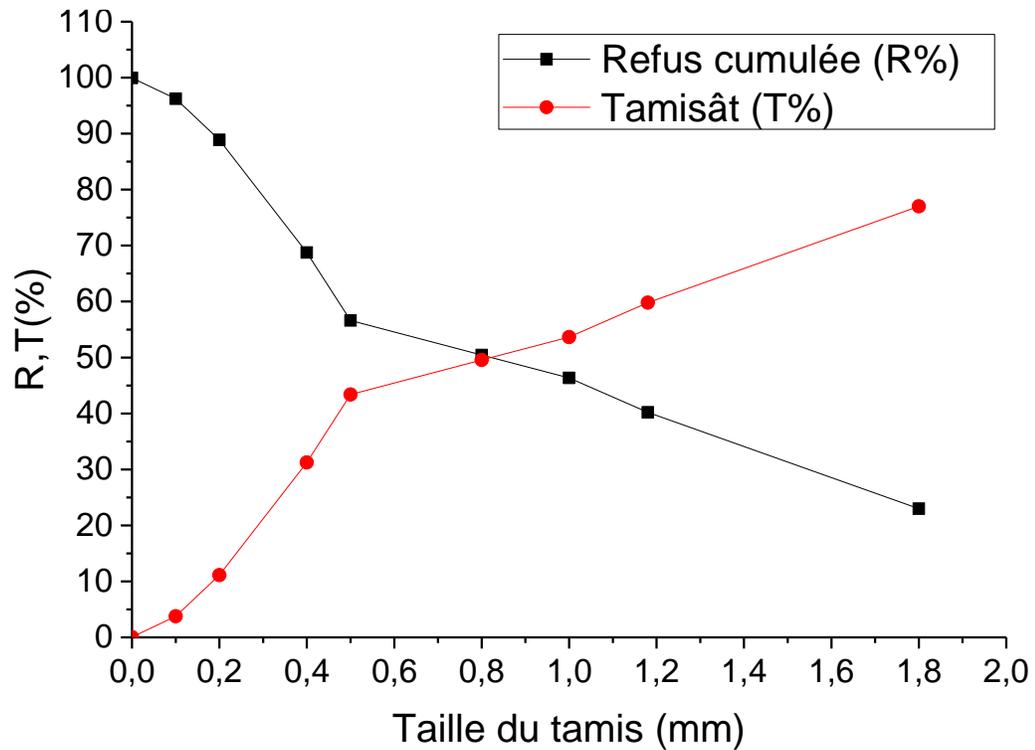
**Figure IV.1:** Les grignons d'olives.

### IV.1. Caractérisation

#### IV.1.1. Distribution granulométrique

##### IV.1.1.1. Détermination de la distribution granulométrique par tamiseur

Les résultats du tamisage sont regroupés dans le tableau IV.10 (annexe 2) et illustrés sur la figure IV.2 qui donne la distribution granulométrique des grignons d'olive avec la masse totale de l'échantillon :  $m_t = 500\text{g}$ .



**Figure IV.2:** Distribution granulométrique des grignons d'olives.

#### IV.1.1.1.1. Calcul du coefficient d'uniformité et du diamètre moyen $d_{moy}$ :

Les résultats sont obtenus dans le tableau IV.1 « en utilisant le protocole déjà décrit dans le paragraphe III.2.1.1.1 ; III.2.1.1.2. »

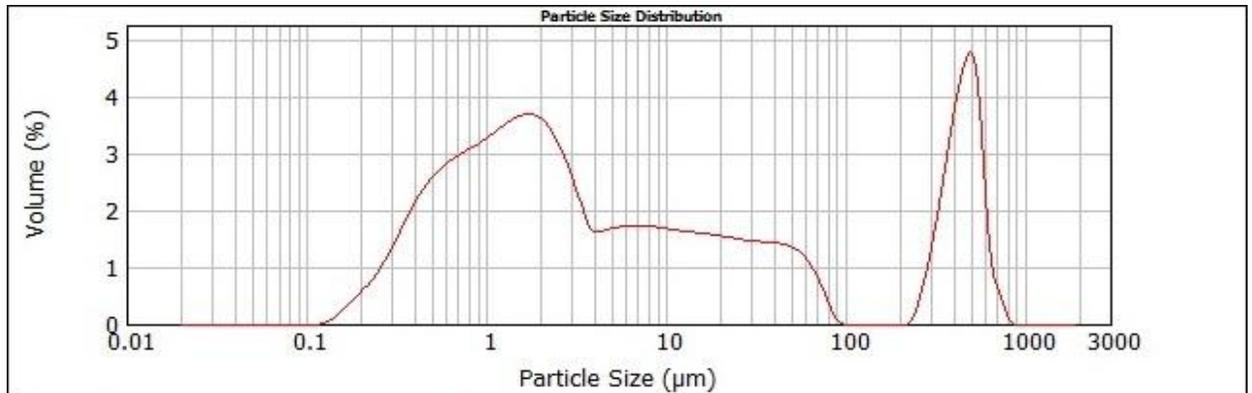
Les résultats de coefficient d'uniformité et diamètre moyen sont rassemblés dans le tableau ci-dessous pour les grignons d'olives.

**Tableau IV.1:** Résultats du CU et  $d_{moy}$  pour l'adsorbant.

Biomasse	d60 (mm)	d10 (mm)	CU	$d_{moy}$ (mm)
Grignon d'olive	1,18	0,2	5,9	0,8

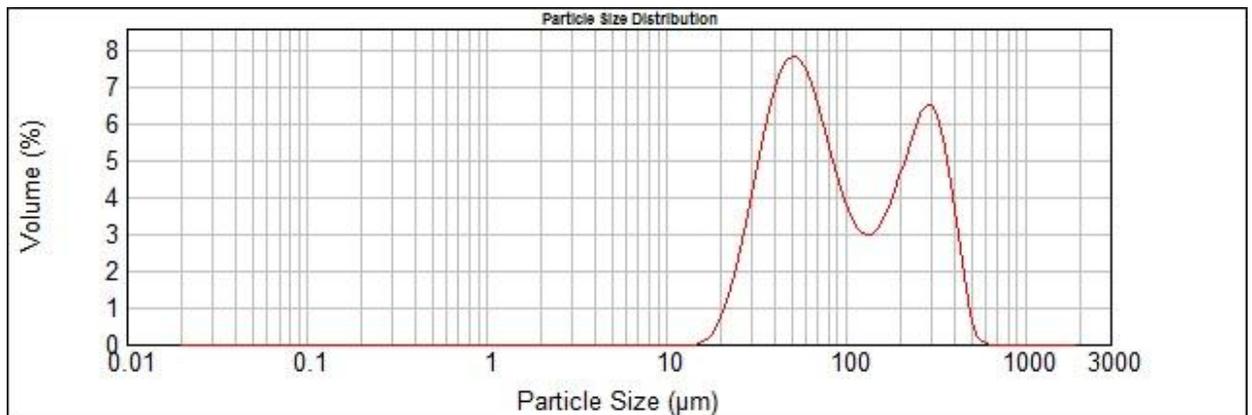
#### IV.1.1.2. Détermination de la distribution granulométrique par granulométrie laser :

Les figures (IV.3 à IV.5) représentent les courbes expérimentales de la distribution en taille des particules de nos échantillons. Cette étude nous permet de suivre l'évolution du diamètre des particules  $d_i$ , le maximum des répartitions se situant entre 0,1  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ .

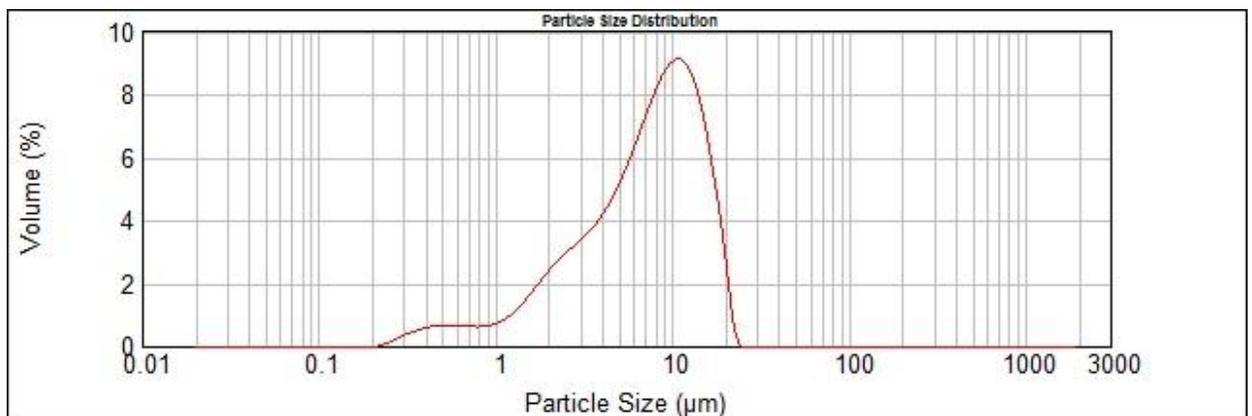


**Figure IV.3:** La distribution de la taille des particules  $d_1$  [0,5 – 1 mm].

Pour la distribution de la taille des particules  $d_2$  (figure IV.4) le maximum de la distribution des tailles se situe aux environs de 40,9 µm.



**Figure IV.4:** La distribution de la taille des particules  $d_2$  [0,2 – 0,5 mm].



**Figure IV.5:** La distribution de la taille des particules  $d_3$  [ $<0,1$  mm].

D'après la figure IV.5, le maximum de distribution en taille des particules se situe à  $14,2\mu\text{m}$ .

Les trois courbes permettent d'évaluer les paramètres  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  et Span pour caractériser la taille des particules de grignon d'olive prise de chaque échantillon de diamètre ( $d_1, d_2$  et  $d_3$ ) obtenu par tamisage électrique. Ces paramètres sont regroupés dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2:** Distribution granulométrique des grignons d'olives par granulométrie laser

Diamètres (mm)	$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	Span : $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$
$0,5 < d_1 < 1$	0,506	3,433	450,048	130,939
$0,2 < d_2 < 0,5$	34,305	83,713	332,187	3,558
$d_3 < 0,1$	2,229	9,615	2,047	1,957

#### IV.1.3. Taux d'humidité

Nous avons calculé la teneur d'humidité en utilisant Eq(5), les résultats obtenus sont représentés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau IV.3:** Valeurs de pH pour différents solutions.

Adsorbant	$m_0$ (g)	$m_f$ (g)	H%
Grignons d'olives épuisé	26,139	25,484	2,5

#### IV.1.4. Taux de cendre

D'après le protocole de la partie III.2.4, les résultats obtenus sont représentés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau IV.4:** Teneur d'humidité pour les deux biomasses.

Biomasse	$P_0$ (g)	$P_1$ (g)	C%
Grignon d'olive épuisé	23,142	21,142	8,61

#### IV.1.5. Détermination de la porosité

Le calcul de la porosité a été déterminé selon Eq(7), Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau IV.5:** Porosité des deux biomasses.

Diamètres (mm)	$m_1$ (g)	$M_2$ (g)	$V_1$ (ml)	$V_2$ (ml)	$\rho_{m\acute{e}th}$	$\varepsilon$	$\varepsilon\%$
$0,5 < d_1 < 1$	19,737	20,555	2	0,2	0,789	0,42	42
$0,2 < d_2 < 0,5$	19,644	20,664	2	0,3	0,789	0,48	48
$d_3 < 0,1$	19,431	20,32	2	0,2	0,789	0,46	46

#### IV.1.6. Détermination de la densité apparente

D'après le protocole de la partie III.2.6, les résultats obtenus sont représentés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau IV.6:** Densité apparente.

Biomasse	$m$ (g)	$V$ (ml)	$\rho_{grig}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{eau}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$D$
Grignon d'olive épuisé	6,75	10	0,675	1	0,675

#### IV.1.7. Mesure du pH

D'après le protocole de la partie III.2.7, on a obtenu une solution acide de **pH=5,5**.

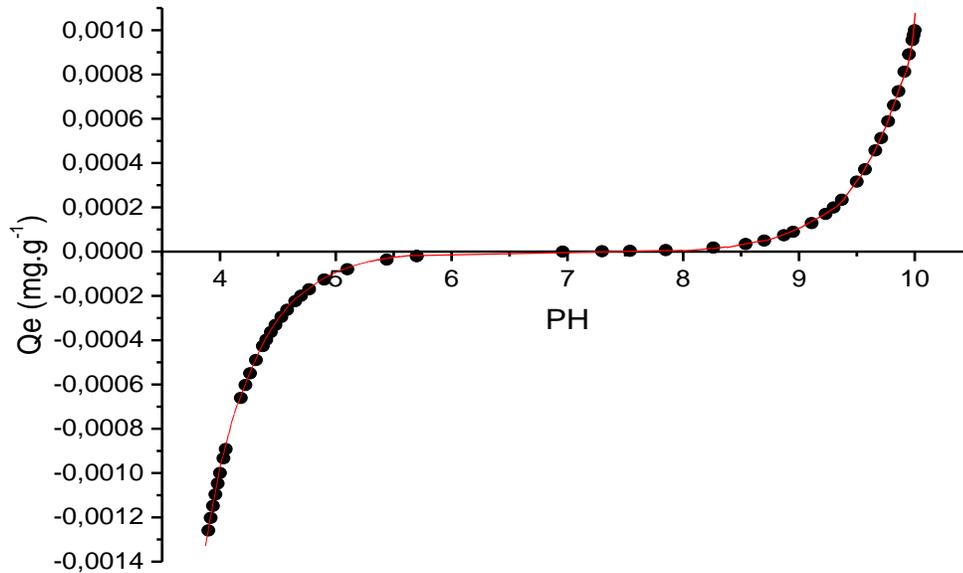
#### IV.1.8. Propriétés acido-basiques de surface (pH<sub>pzc</sub>)

Le pH<sub>pzc</sub> est la valeur du pH pour laquelle la surface est neutre. Les résultats sont regroupés dans annexe 3 tableau IV.11

Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans lequel le solide existe avec un potentiel électrique neutre. La connaissance du pH<sub>pzc</sub> permet de déterminer le caractère acide où basique du support solide utilisé.

La figure.IV.6 montre l'évolution de la charge de surface en fonction du pH de la suspension. Le principe de cette méthode consiste, à la fois, à tracer la courbe  $Q_e=f(\text{pH})$  et à déterminer le

point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses où la quantité  $Q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) est nulle ( $Q_e=0$ ).



**Figure IV.6:** Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH.

Cette courbe peut être divisée en 3 zones distinctes que nous présentons comme suit :

- La première zone est située dans les plages de pH comprises entre ( $4 < \text{pH} < 5,7$ ).
- La seconde zone est située dans l'intervalle ( $5,7 < \text{pH} < 8,3$ ).
- La troisième zone est localisée dans la plage ( $8,3 < \text{pH} < 10$ ).

L'effet de pH sur la variation de charge permet notamment de déterminer la valeur de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , qui renseigne sur l'existence d'une surface non chargée. La valeur de ce paramètre obtenue schématiquement a été estimée à 7.

#### IV.1.9. Analyse structurale par spectroscopie IRTF

Les spectres d'analyse par IR obtenus sur les grignons d'olive montrent la présence de différentes bandes de vibrations correspondantes aux groupements  $-\text{OH}$ ,  $\text{C}-\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{N}-\text{H}$  ... (tableau IV.7).

D'après ces résultats et les travaux de E.Malkon, nous pouvons dire que les colorants organique vont se lier aux adsorbants par des interactions avec les groupements actifs –OH, N-H et –COOH [38].

**Tableau IV.7** Résultats de l'analyse IR des Grignon d'olive.

<b>Bandes de vibration (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Attribution</b>
3334,42	Élongation de OH lié/ -NH
2923,16 ; 2853,94	Élongation de C-H Aliphatiques
1710,66	Élongation de groupe carboxylique C=O
1640,65	Élongation de ligand de C=O
1511,43	Élongation de groupe amine secondaire/ Élongation de C=C aromatique
1422,49	Déformation de C-H
1376,71	Élongation de OH/ NO2/COO/ Élongation symétrique de CH3
1316,50	Élongation antisymétrique de C-O-C
1235,36	C-O des alcools primaires

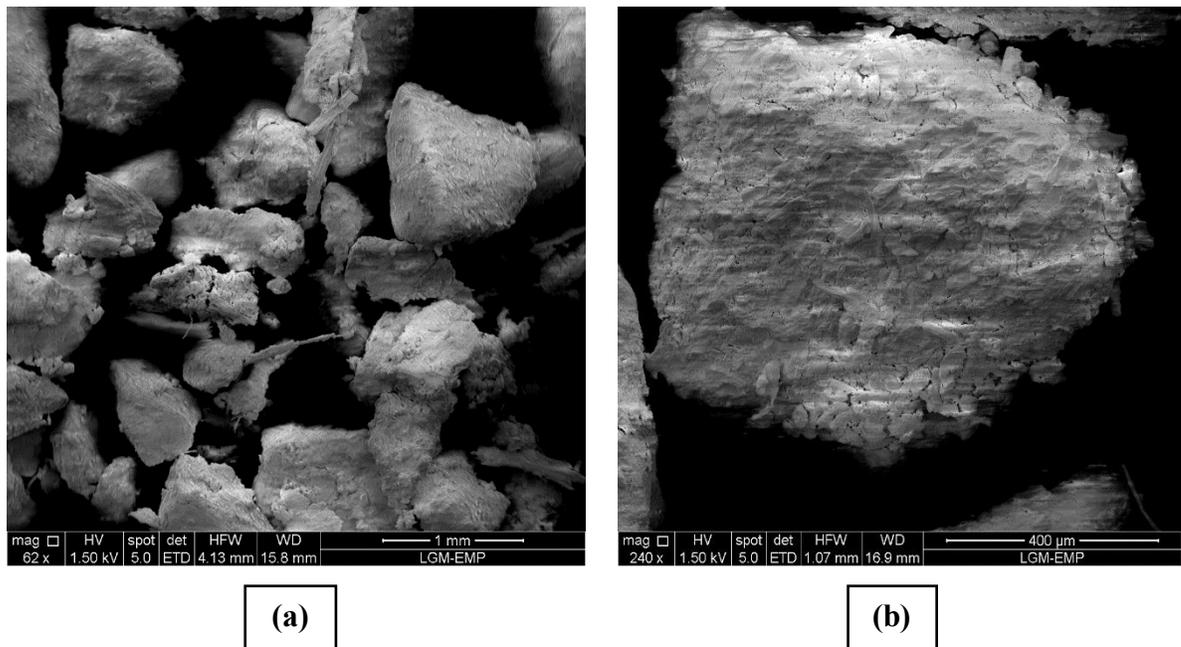
**Figure IV.7:** Spectroscopie IR des Grignons d'olive.

#### IV.1.10. Analyse à la microscopie électronique à balayage (MEB)

Après l'opération de séchage et de broyage, on obtient des poudres du grignon d'olives séchées avec un aspect clair. Nos échantillons sont constitués de plusieurs agglomérations d'agrégats de poudres pour nos conditions d'élaboration (les conditions sont mentionnées antérieurement). Les poudres ont également été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la morphologie.

Au fur et à mesure que les grignons sont broyés, de nouvelles surfaces avec des formes différentes (aplaties et sphériques... etc.) apparaissent au profit des formes initiales.

La figure IV.8 nous montre des micrographies de la morphologie des grignons d'olives après chaque une heure de broyage, prises par un microscope électronique à balayage (MEB) avec un grossissement de 62 fois ainsi qu'une échelle de 1mm pour la figure (a) un grossissement de 240 fois et une échelle de 400  $\mu\text{m}$  pour la figure (b).



**Figure IV.8:** Morphologie du grignon d'olives observé au microscope électronique à balayage à différents mode de résolution  
a)- $\times 62$  ; b) - $\times 240$ .

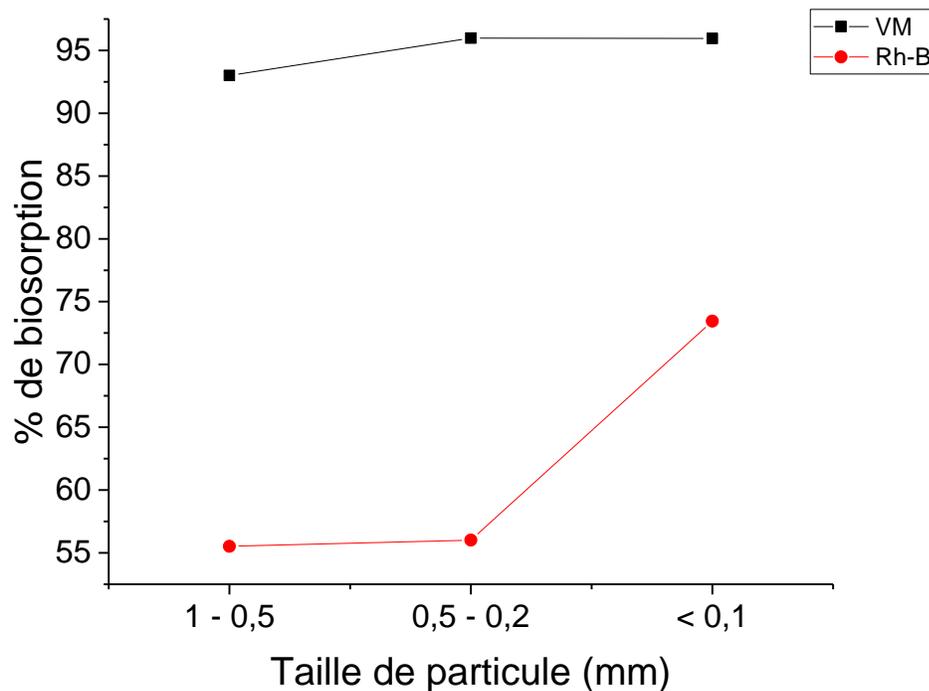
Ces deux micrographies nous montrent la présence des agglomérats de poudres visibles à l'œil nu, ces agrégats sont constitués de particules formées d'un ou plusieurs grains dont les dimensions varient entre 300 $\mu\text{m}$  et 1mm.

## IV.2. Application à la biosorption

### IV.2.1. Effet de la taille des particules des grignons d'olives

Les grignons d'olives ont une capacité de sorption élevée de ces colorants organiques ( $C_0 = 50 \text{ mg.l}^{-1}$  ;  $V = 100 \text{ mg.l}^{-1}$ ).

Le tableau IV.12 (annexe 4) et la figure ci-dessous, représentent le pourcentage de biosorption variant entre 95 et 73% respectivement pour le VM et la Rh-B.



**Figure IV.9:** Effet de la taille des particules.

Le pourcentage de biosorption du VM augmente très légèrement avec diminution de la taille des particules : de 95% (pour  $d < 0,1 \text{ mm}$ ) jusqu'à 93% (pour  $1 - 0,5 \text{ mm}$ ). Ce phénomène est observé par Blazquez et al. (2005) [39] et par Hawari et al. (2009) [40].

L'effet de la taille des particules sur la sorption de la Rhodamine a montré que la sorption est importante (75%) lorsque la taille des particules est inférieure à  $0,1 \text{ mm}$ . Alors que pour les tailles :  $0,5 - 1 \text{ mm}$  et  $0,2 - 0,5 \text{ mm}$  respectivement, le pourcentage de biosorption ne varie pas, il est de l'ordre de 55%.

L'influence de la taille de particule sur la capacité de sorption dépend de la nature de colorant organique.

### IV.2.2. Cinétique d'adsorption

Les figures IV.9 et IV.10 présentent l'évolution des quantités adsorbées de VM, Rh-B en fonction du temps à une concentration initiale de  $50 \text{ mg.g}^{-1}$ , au pH du milieu et à différentes tailles de particules

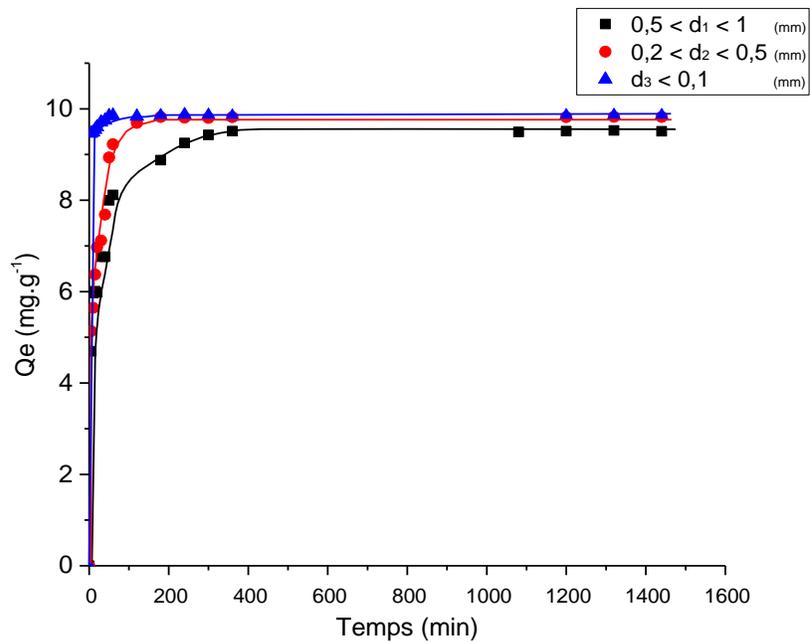


Figure IV.10: Cinétique d'adsorption du Vert Malachite.

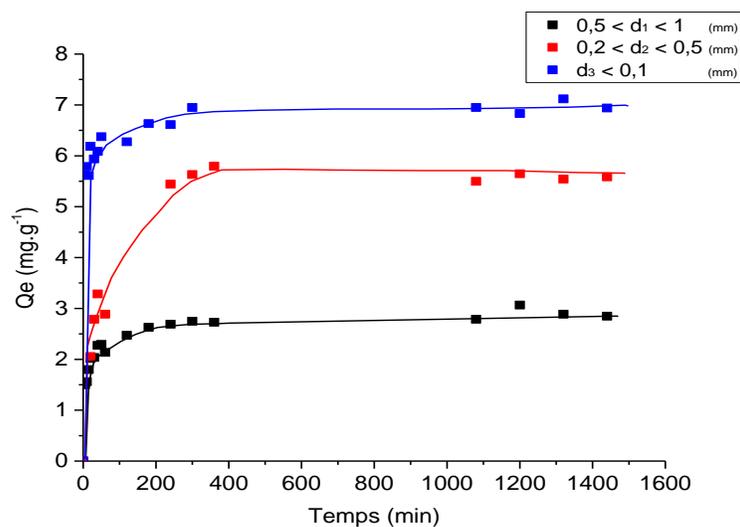


Figure IV.11: Cinétique d'adsorption de la Rhodamine-B.

Les figures IV.9 et IV.10 présentent l'évolution de la quantité adsorbée du colorant en fonction du temps ; l'allure de ces courbes montre la présence de deux zones :

-La première zone où l'adsorption est rapide, cette zone est caractérisée par une forte adsorption des colorants sur les grignons d'olives.

-La deuxième partie des courbes est présentée sous forme d'un palier où l'adsorption du soluté (VM et Rh-B) est maximale. Il a ce stade, nous pouvons considérer que le système est dans une phase de pseudo équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

On observe que le temps d'équilibre et le rendement d'adsorption des deux micropolluants pour les trois diamètres est atteint au bout de :

- Pour le diamètre  $d_1 = (0,5 - 1 \text{ mm})$ 
  - 300 min et 93% pour micropolluant VM
  - 200 min et 55,52% pour micropolluant Rh-B
- Pour le diamètre :  $d_2 = (0,2 - 0,5 \text{ mm})$ 
  - 130 et 95,98% min pour micropolluant VM
  - 300 min et 56,01% pour micropolluant Rh-B
- Pour le diamètre :  $d_3 < 0,1 \text{ mm}$ 
  - 45 min et 95,95% pour micropolluant VM
  - 190 min et 73,45% pour micropolluant Rh-B

### **IV.2.3. Modélisation de la cinétique de la biosorption**

Afin d'étudier la cinétique de biosorption des deux colorants, trois modèles cinétiques simples ont été utilisés, qui sont : Modèle de diffusion, Modèle pseudo-premier ordre et Modèle pseudo-seconde ordre.

La modélisation de la cinétique d'adsorption a été effectuée par la régression non linéaire en utilisant le logiciel Origine Pro 2015 Sr2 b9.2.272.

#### **IV.2.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre**

Le modèle premier ordre de développé pour l'adsorption irréversible, souvent utilisé pour décrire l'adsorption dans des systèmes solide / liquide est décrit par l'expression suivante [42] (annexe 5 Eq(13)) :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \implies Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad \dots\dots\dots Eq(13)$$

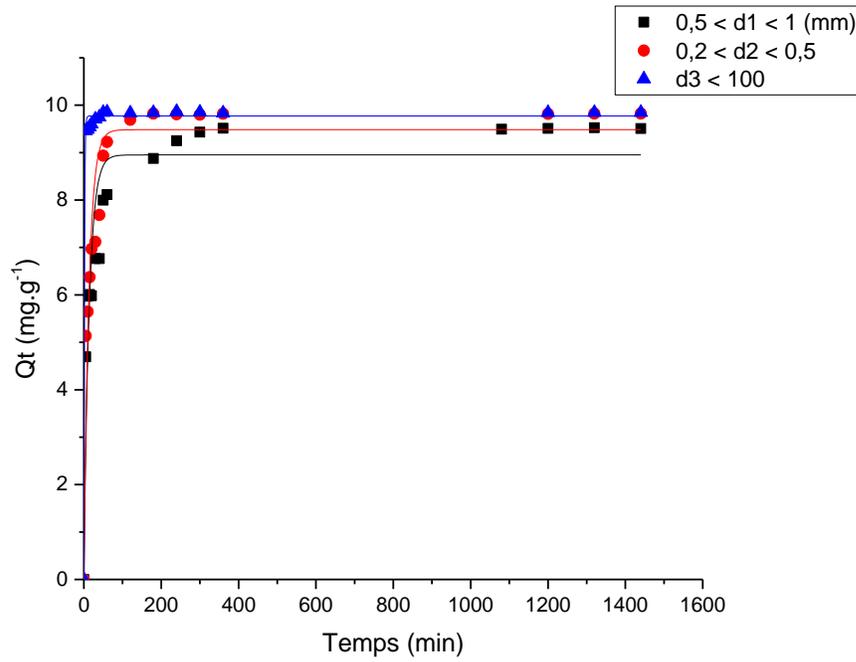


Figure IV.12: Application du modèle de pseudo-premier ordre du VM.

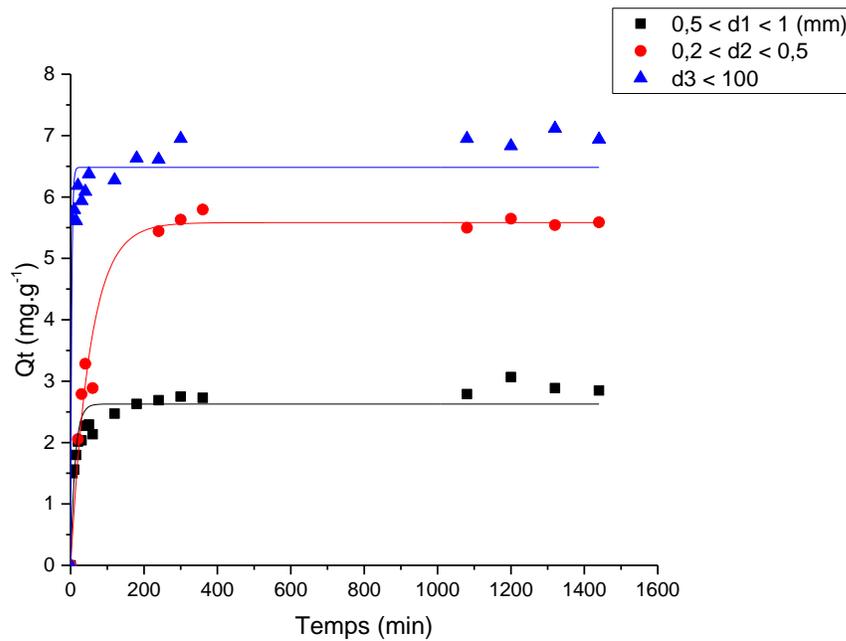
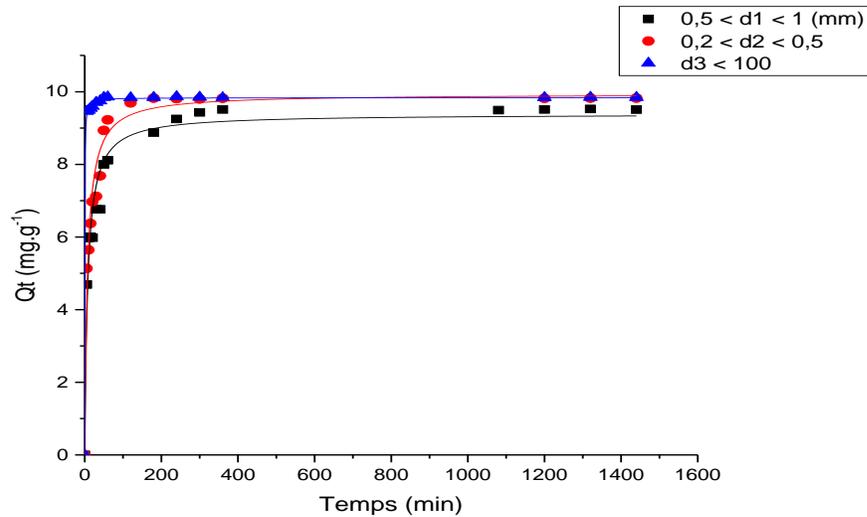


Figure IV.13: Application du modèle de pseudo-premier ordre pour de la Rh-B.

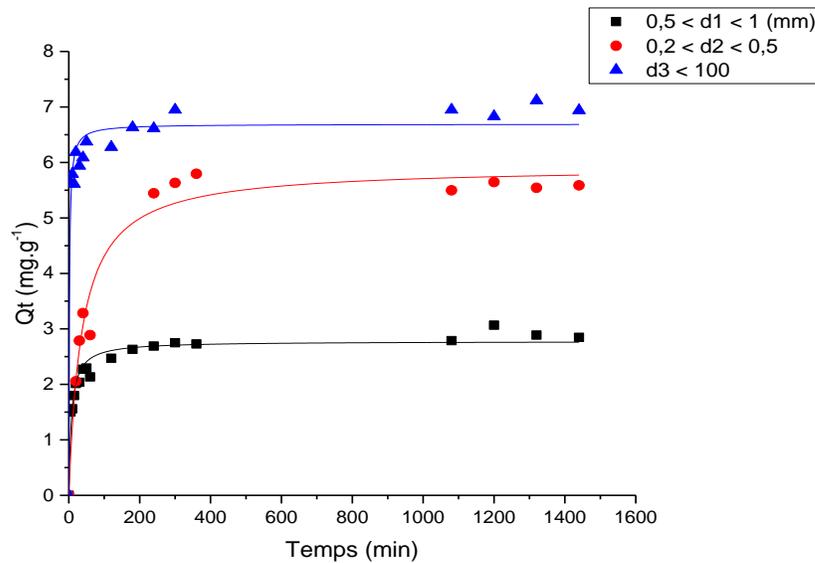
### IV.2.3.2. Modèle de pseudo-second ordre

L'équation est la plus utilisée car elle est valable pour une large gamme de temps. Il est décrit par l'expression suivant [42] (annexe 5 Eq(14)) :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \implies Q_t = Q_e \left(1 - \frac{1}{Q_e \cdot K_2 \cdot t + 1}\right) \quad \dots\dots\dots Eq(14)$$



**Figure IV.14:** Application du modèle de pseudo-second ordre du VM.



**Figure IV.15:** Application du modèle de pseudo-second ordre de la Rh-B.

**Tableau IV.8:** Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption de polluant.

Polluant	Diamètre	Modèle de pseudo-premier ordre $Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 \cdot t})$			Modèle de pseudo-second ordre $Q_t = Q_e(1 - \frac{1}{Q_e \cdot K_2 \cdot t + 1})$		
		Qe	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	Qe	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
VM	d <sub>1</sub>	8,95	0,07	0,85	9,38	0,01	0,95
	d <sub>2</sub>	9,48	0,07	0,90	9,93	0,01	0,97
	d <sub>3</sub>	9,77	0,67	0,99	9,83	0,38	0,99
Rh-B	d <sub>1</sub>	2,62	0,08	0,85	2,77	0,05	0,94
	d <sub>2</sub>	5,58	0,02	0,96	5,90	0,004	0,96
	d <sub>3</sub>	6,48	0,35	0,93	6,69	0,1	0,96

En examinant ces résultats, nous pouvons constater que les cinétiques d'adsorption des deux solutés (VM et Rh-B) pour les trois diamètres de biomasse sont décrites par le modèle cinétique du pseudo-second ordre avec des coefficients de corrélation supérieurs où égale à 0,94.

#### IV.2.3.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire est proposé par Webber et Morris [41]. Ils établissent expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire, la fraction de soluté adsorbée varia proportionnellement avec la racine carrée du temps ( $t^{0,5}$ ) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20% de la capacité maximale

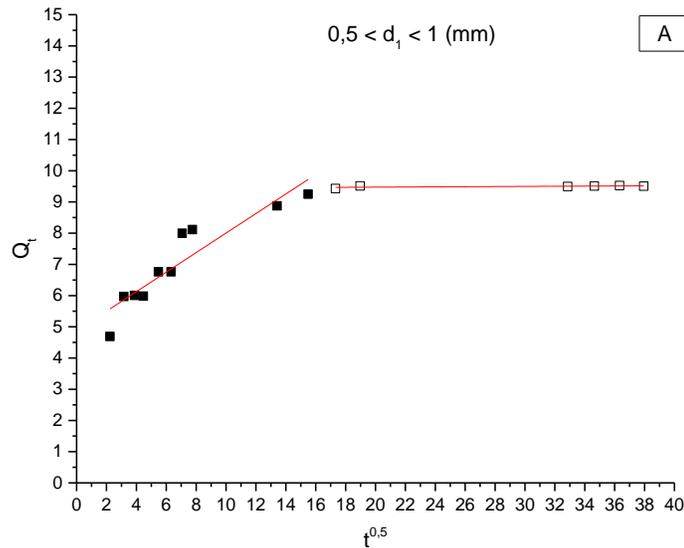
Le modèle de la diffusion intraparticulaire est représenté par l'équation suivante :

$$Q_t = K_i \cdot t^{0,5} + C \quad \dots\dots\dots Eq(12)$$

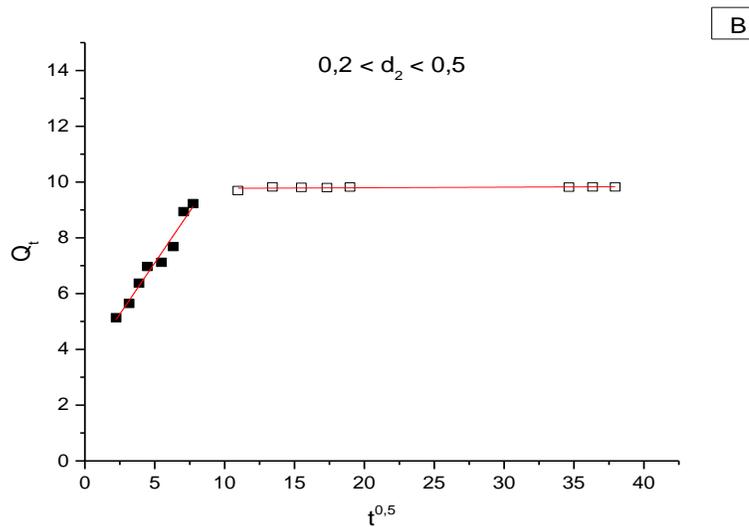
Tel que :

- $Q_t$  : quantité adsorbée de soluté en mg par g d'adsorbant à un instant  $t$  donné.
- $K_i$  : constante intraparticulaire de diffusion ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$ ).
- $C$  : paramètre de l'équation de Webber et Morris ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

La constante  $K$  est déduit de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.



**Figure IV.16. A :** Application du modèle de diffusion intra-particulaire du VM.



**Figure IV.17. B :** Application du modèle de diffusion intra-particulaire du VM.

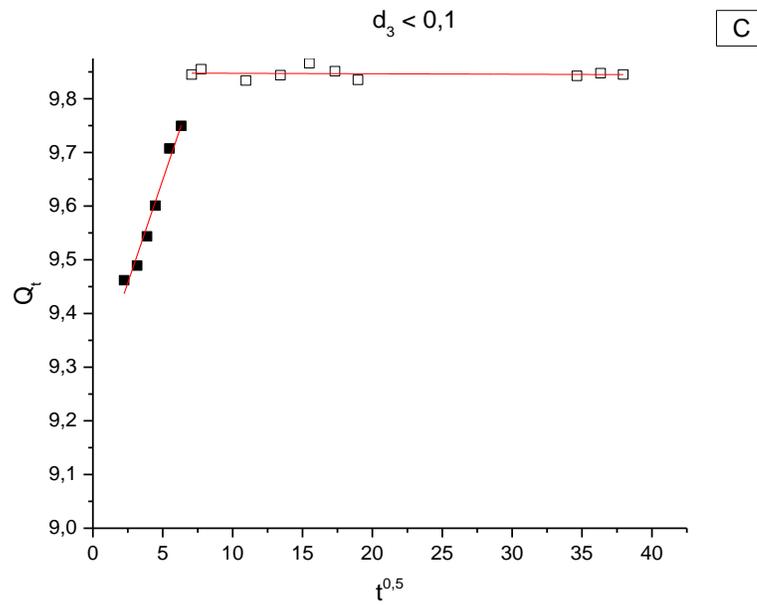


Figure IV.18. C : Application du modèle de diffusion intra-particulaire du VM.

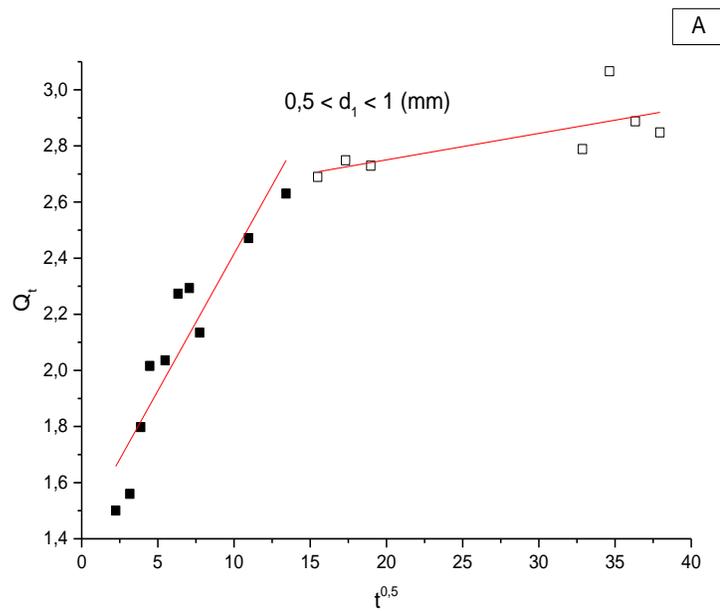


Figure IV.19. A : Application du modèle de diffusion intra-particulaire de la Rh-B.

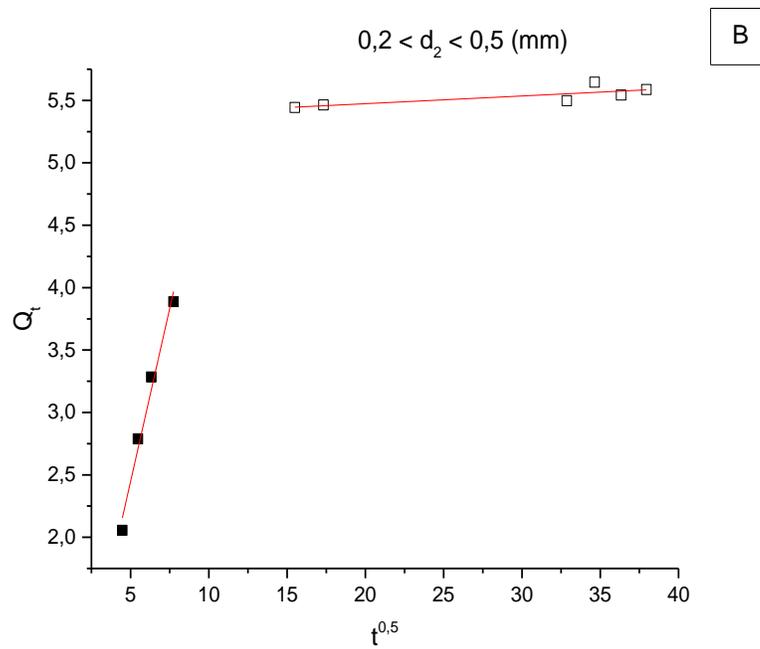


Figure IV.20. B : Application du modèle de diffusion intra-particulaire de la Rh-B.

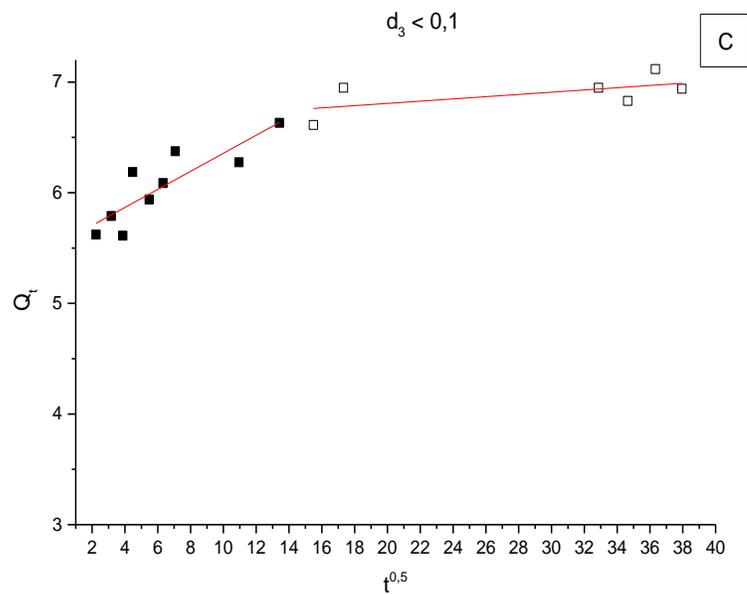


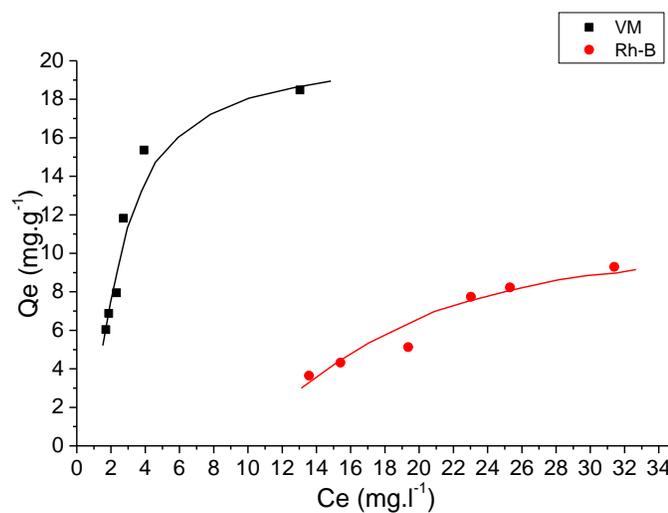
Figure IV.21. C : Application du modèle de diffusion intra-particulaire de la Rh-B.

D'après les figures précédentes, on remarque l'apparition de deux phases : la première linéaire et la deuxième plateau. On remarque aussi l'absence de la partie concave du modèle appliqué, ceci est peut être due à la rapidité de l'adsorption à la surface externe du solide.

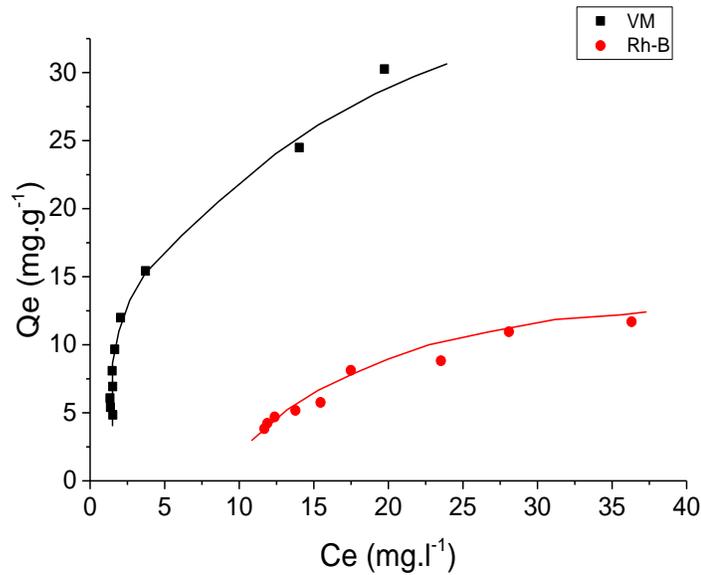
Polluant	Diamètre	Modèle de diffusion intra- particulaire $Q_t = K_1.t^{0,5} + C$			
		K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
VM	d <sub>1</sub>	0,31	0,84	0,002	0,26
	d <sub>2</sub>	0,73	0,98	0,002	9,75
	d <sub>3</sub>	0,08	0,96	-0,86	0,11
Rh-B	d <sub>1</sub>	0,09	0,83	0,009	0,44
	d <sub>2</sub>	0,55	0,97	0,006	0,54
	d <sub>3</sub>	0,08	0,71	0,01	0,2

#### IV.2.4. Isotherme D'adsorption

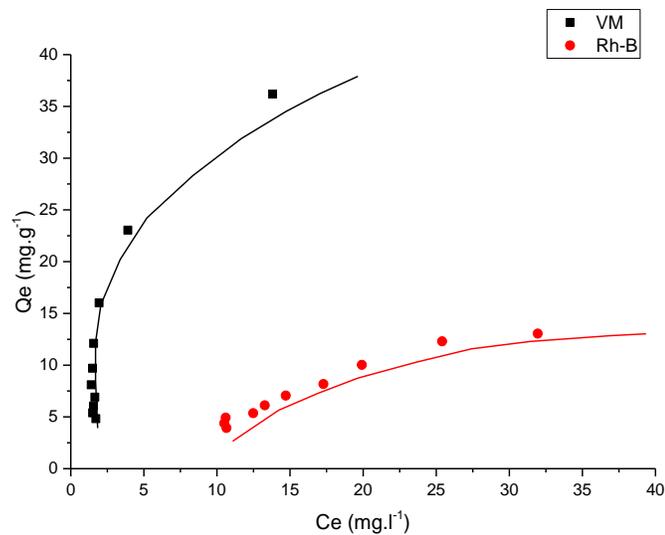
Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption. Les résultats de l'isotherme obtenue à l'adsorption du VM et de la Rh-B de trios diamètre sont présentés dans annexe tableau IV.14 et sur la figure IV.22, figure IV.23 et figure IV.24



**Figure IV.22:** Isotherme d'adsorption du VM et de la Rh-B d<sub>1</sub>.



**Figure IV.23:** Isotherme d'adsorption du VM et de la Rh-B d<sub>2</sub>.



**Figure IV.24:** Isotherme d'adsorption du VM et de la Rh-B d<sub>3</sub>.

L'examen de ces résultats obtenus montre, de façon générale, que les isothermes d'adsorption selon la classification de Giles et al [43] sont de types : **I** correspondant à une adsorption d'une couche monomoléculaire, d'où la possibilité d'appliquer aussi bien la loi de LANGMUIR et FREUNDLICH.

Ils permettent de comprendre les mécanismes d'interactions entre la surface de l'adsorbant (le grignon d'olives) et l'élément adsorbé (colorant organique).

La modélisation des isothermes d'adsorption a été effectuée par la régression non linéaire en utilisant le logiciel Origine Pro 2015 Sr2 b9.2.272.

Les résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption sont donnés dans tableau IV.9.

#### IV.2.4.1. Isotherme de Freundlich

La représentation des graphes pour l'isotherme de Freundlich est :

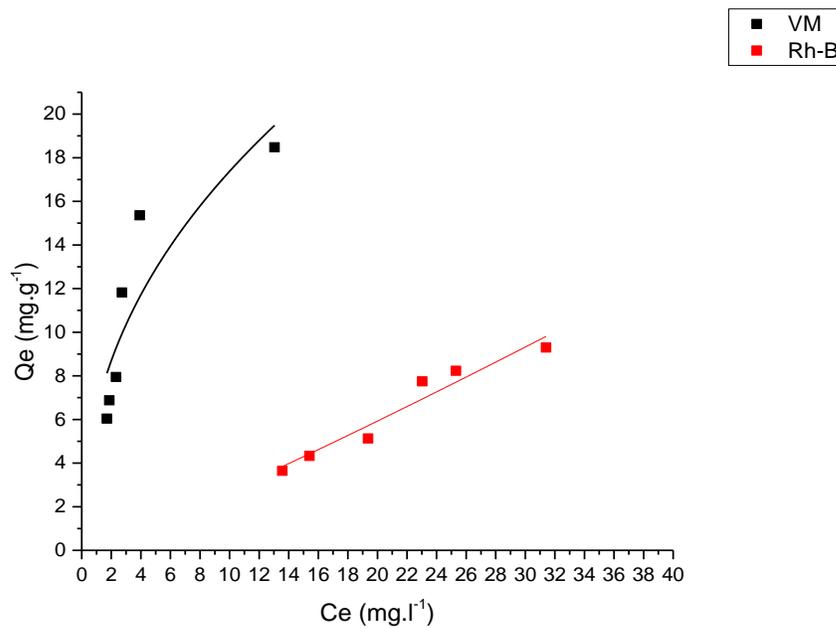
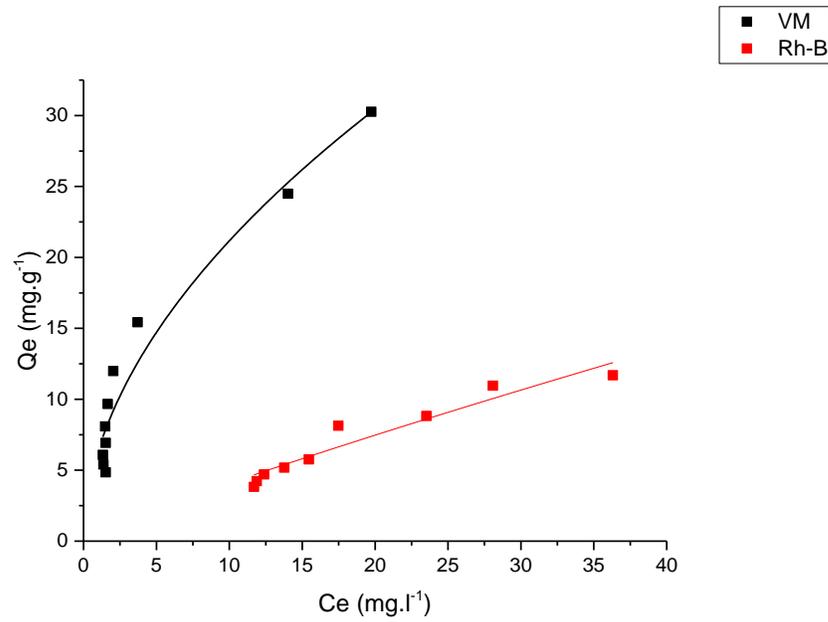
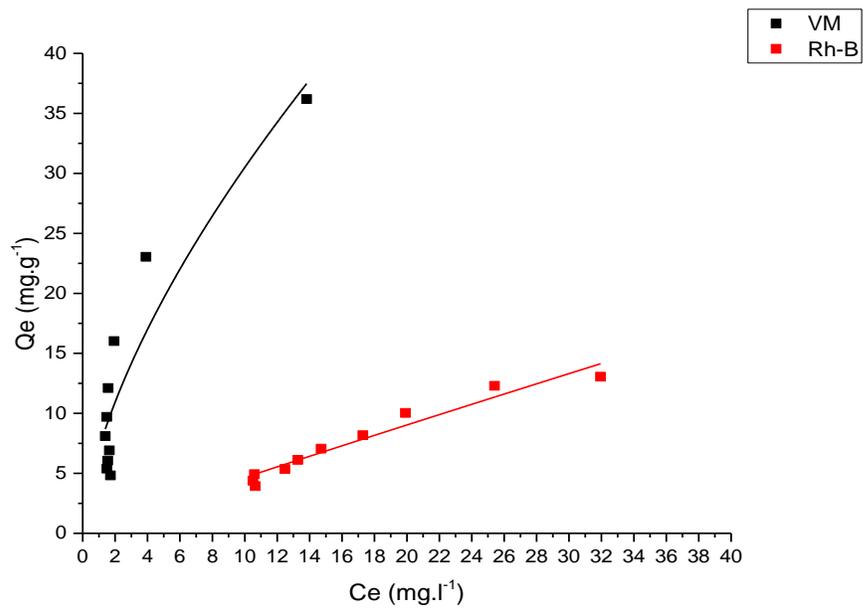


Figure IV.25: Modélisation d'Isotherme par Freundlich d<sub>1</sub>.



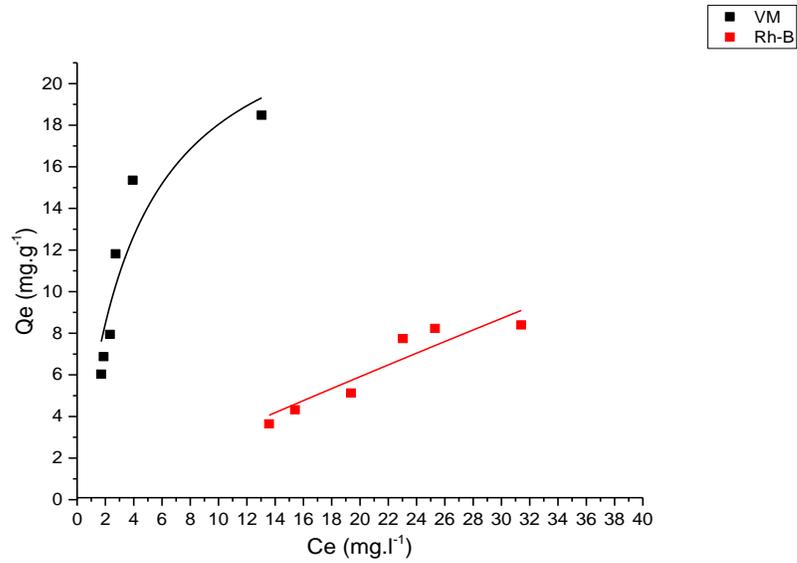
**Figure IV.26:** Modélisation d'Isotherme par Freundlich d<sub>2</sub>.



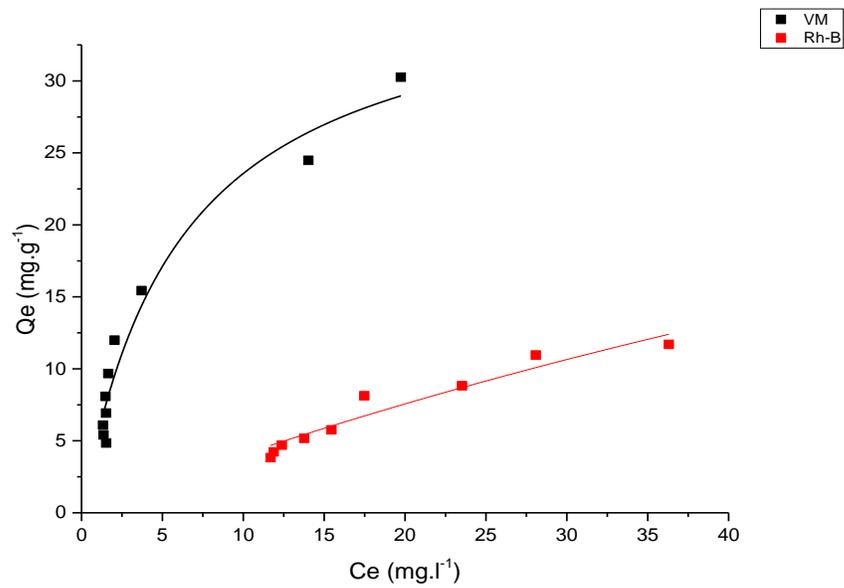
**Figure IV.27:** Modélisation d'Isotherme par Freundlich d<sub>3</sub>.

#### IV.2.4.2. Isotherme de Langmuir

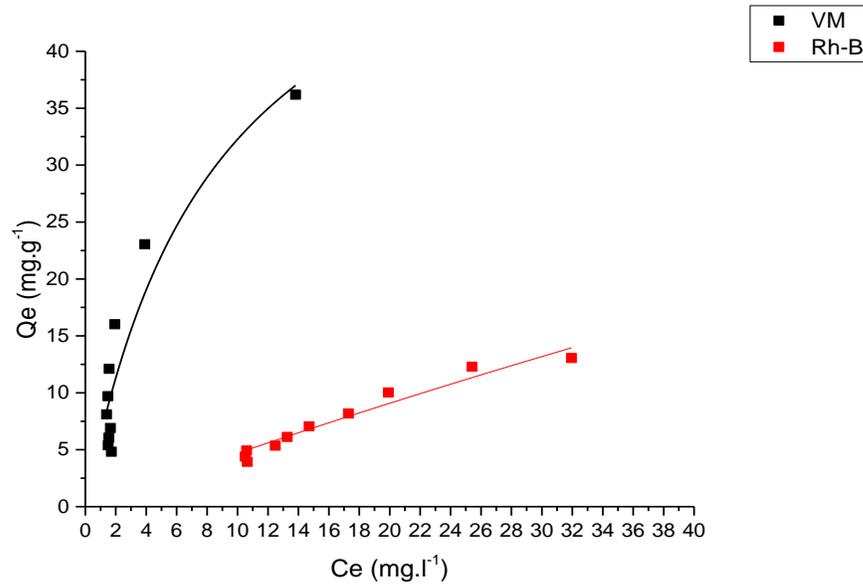
La représentation des graphes pour l'isotherme de Langmuir est :



**Figure IV.28:** Modélisation d'Isotherme par Langmuir  $d_1$ .



**Figure IV.29:** Modélisation d'Isotherme par Langmuir  $d_2$ .



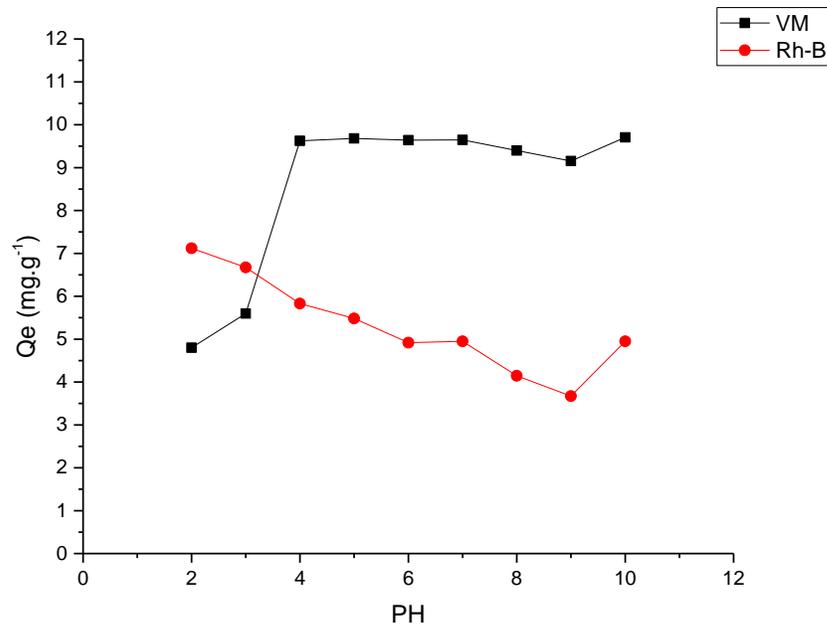
**Figure IV.30:** Modélisation d'isotherme par Langmuir d<sub>3</sub>.

**Tableau IV.9:** Résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption de polluant.

Polluant	Diamètre	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
		$Q_e = K.Ce^n$			$Q_e = Q_{\max} \frac{KCe}{1 + KCe}$		
		K (mg <sup>1-n</sup> L <sup>n</sup> g <sup>-1</sup> )	n	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K (L.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
VM	d <sub>1</sub>	6,45	0,43	0,73	25,14	0,25	0,83
	d <sub>2</sub>	6,32	0,52	0,94	37,84	0,16	0,96
	d <sub>3</sub>	7,02	0,63	0,82	60,08	0,116	0,86
Rh-B	d <sub>1</sub>	0,3	1	0,92	165,23	0,001	0,85
	d <sub>2</sub>	0,54	0,87	0,91	57,33	0,0076	0,93
	d <sub>3</sub>	0,51	0,95	0,95	135,51	0,0035	0,95

### IV.2.5. Effet du pH

Les résultats de l'influence de pH sont présentés sur la figure IV.31.



**Figure IV.31:** Effet du pH sur l'adsorption de VM et de la Rh-B.

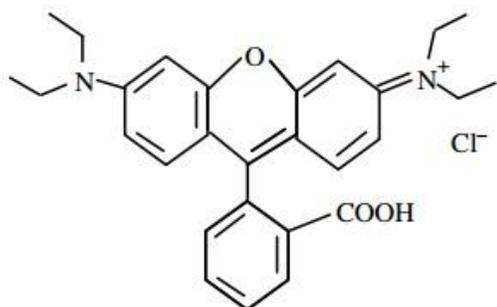
L'allure de cette courbe croissante représentant la quantité adsorbée du VM à l'équilibre a augmenté de 4,8 à 9,62 mg.g<sup>-1</sup> avec l'augmentation de pH de 2 à 4. Le maximum a été observé à un pH de 4 et au-delà les valeurs de pH sont constantes.

- Aux  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ , de fortes interactions électrostatiques pourraient avoir lieu entre les charges positives des colorants et les charges de surface négatives d'adsorbant.
- Par contre aux  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , l'adsorbant et l'adsorbat possèdent tous les deux des charges positives.

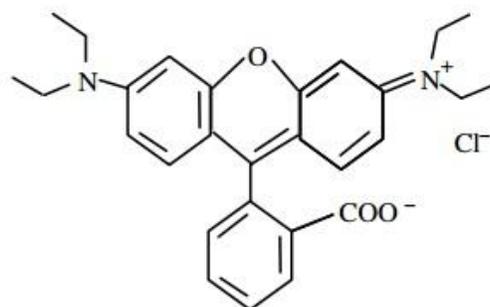
L'adsorption de la Rh-B à 25 °C a été examinée à différents pH (2-10). La figure IV.32 illustre l'effet du pH sur la quantité adsorbée. Les résultats de cette figure indiquent que la quantité adsorbée est plus élevée en milieu acide pH de 2 à 5 et il n'y a presque aucun changement de vitesse dans la gamme de pH de 6 à 7. La plus faible d'adsorption est observée à pH = 9. La plus forte d'adsorption est obtenue en milieu fortement basique de pH 10

Dans le domaine du traitement des eaux, le pH apporte une modification dans le degré d'ionisation de la molécule organique qui se présente sous différentes formes en fonction de ses

fonctions ionisables. La Rh-B porte une fonction acide carboxylique ayant un  $pK_a = 6,41$ . Si le milieu se caractérise par un pH inférieur à cette valeur, la forme cationique de la Rh-B ( $Rh-B^+$ ) est prédominante alors que sa forme zwitterionique ( $RhB^\pm$ ) est majoritaire pour des pH supérieurs à 6,41 [44].



*Forme cationique ( $RhB^+$ )*



*Forme Zwitterionique ( $RhB^\pm$ )*

**Figure IV.32:** Formes de la Rh-B en solution aqueuse.

# **CONCLUSION**

## *Conclusion*

La présente étude porte sur la valorisation d'un déchet agroalimentaire « Le grignon d'olive » dans le domaine de traitement des effluents liquides.

Cette présente étude avait pour objectif d'aborder une étude sur l'adsorption simple en utilisant le grignon d'olive pour l'élimination de certains micropolluants susceptibles d'être présents dans les eaux d'effluents industriels.

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de ces supports dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants organiques.

A l'issue de ce travail, nous pouvons conclure que :

- ✓ L'étude de l'effet de la taille des particules a révélé que la capacité d'adsorption des polluants organiques par gramme d'adsorbant augmente avec la diminution de la taille des particules.
- ✓ Les résultats des cinétiques d'adsorption en systèmes monocomposés simples montrent de façon générale, qu'un temps de 120 min est suffisant pour atteindre l'état de pseudo-équilibre.
- ✓ L'isotherme de Langmuir est favorable pour l'adsorption des polluants organiques sur les différents adsorbants.

Il est important de signaler à la fin de cette étude que l'exploitation de ce genre de matériaux est très intéressante du point de vue économique dans la dépollution des eaux métallifères

## *Bibliographie*

- [1] S. Kacha, M. ouali et S. Elmalah, Elimination des colorants des eaux résiduares de l'industrie textile par la benotnite et des sels d'aluminium, vol. 2, rev.Sci.Eau, 1997, pp. 233-248.
- [2] revue ABN. Consiel diérétique de l'ABN...L'huile d'olive...un avabt gout de soleil et se vacavces, 2003.
- [3] J. Graille, lipides et corps gras alimentaire, Editions TEC et DOC, 2003, p. 467.
- [4] M.-C. Amouretti et G. Comet, "le livre de l'olivier", france: Edisud, 2000.
- [5] B. Thabet et A. Laajimi, L'huile d'olive: un produit méditerranéen à valoriser davantage, les notes d'alerte de CIHEAM (centre international des hautes études agronomiques méditerranéennes), 20 juin 2006.
- [6] L. Bensadallah, Effet du champ électrique sur l'hydrolysr enzymatique des grignons d'olive, Mémoire de Magister, 2005.
- [7] A. Nefzaoui, contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous produits, Tunisie: Ecole Supérieure d'horticulture sousse, 1991, pp. 101-108.
- [8] A. Trigui, Etude en vue de l'élaboration d'un plan d'action pour l'utilisation energetique des sous produits de l'oliveraie tunisienne, tunisie, 2008.
- [9] F. Pagnanelli, S. Mainelli, F. Veglio et L. Toro, Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling, vol. 58, Chemical Engineering Science, 2003, pp. 4709-4717.
- [10] S. Doyurum et A. Celik, Pb(II) removal from aqueous solutions by olive cake, vol. 138, Journal of Hazardous Materials, 2006, pp. 22-28.
- [11] I. Kula, M. Ugurlu, H. Karaoglu et A. Celik, Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation, vol. 99, Bioresource Technol, 2008, pp. 492-501.
- [12] Y. Nuhoglu et E. Malkoc, The thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni(II) biosorption using waste pomace of olive oil factory, vol. 100, Bioresource Technology, 2008, pp. 2375-2380.

- [13] C. CHITOUR, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2<sup>ème</sup> Edition,, 1981.
- [14] J. MASSCHELEIN, Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Edition CEBEDOC, Liège,, 1996, p. 345.
- [15] J. KRUIHOF, Drinking waters production from surface water in the 1990s, J water SRT-Aqua, vol. 43, 1994, pp. 47-57.
- [16] Y. RICHARD, Les traitements d'oxydation et d'adsorption pour la production d'eau, université de Limoges, 1980.
- [17] F. Edeline, L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux, Liège: Cebedoc Sprl, 1998.
- [18] S. Khan, Fundamental aspects of pollution control and environmental science, elsevier,new york, 1980.
- [19] I. B. D. Adamson, the type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen, vol. 30, Lad Invest, 1978, pp. 35-42.
- [20] W. Masschelein, processus unitaires du traitement de l'eau potable, Liège: Cebedoc Sprl, 1996.
- [21] R. Ubago-Perez, F. Carrasco-Marin, D. Fairen-Jimenez et Moreno-Castilla, Granular and monolithic activated carbons from KOH activation of olive stones, Microporous and Mesoporous Materials, vol. 92, 2006, pp. 64-70.
- [22] N. Nabile, Etude du procédé d'adsorption du phénol sur charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara,Boumerdes, 2006.
- [23] C. Cardot, Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physico chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus, Ellipses, 1999.
- [24] S. Moreau, L'adsorption et l'environnement, ENS, 2003.
- [25] M. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, approche théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de NEUCHÂTEL, 2002.
- [26] C. ABDELOUAHAB et H. AIT AMAR, Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue, vol. 3, Int, Sci de l'Eau, 1987, pp. 33-40.
- [27] F. THOMAS, propriétés structurales, texturales et superficielles des alumines, Rapport intermédiaire, 1984.

- [28] E. Teunou, J.-J. Fitzpatrick et E.-C. Synnott, Characterisation of food powder flowability, vol. 39, *Journal of Food Engineering*, 1999, pp. 31-37.
- [29] L.-H. Zhang, X. Huai-de et L. Shun-feng, Effects of micronization on properties of chaenomeles sinensis (thouin) koehne fruit powder, vol. 10, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2009, pp. 633-637.
- [30] Z. Belkebir, Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olive, Université Mohamed Bougara-Bounerdes, 2007.
- [31] R. Kummert et W. Stumm, The surface complexation of organic acids on hydrous  $\gamma$ -alumina, vol. 75, *J. Colloid Interface Sci*, 1980, pp. 373-385.
- [32] L. Sigg et W. Stumm, The interaction of anion and weak acids with the hydrous goethite ( $\alpha$ -FeOOH) surface, vol. 2, *Colloids Surface*, 1981, pp. 101-107.
- [33] O. Ahmet, A. Rnek, O. Mahmut, B. Zacar, I. Ayhan, S. Engil et J. Bioch, *Bioch. Eng.*, vol. 37, 2007, pp. 192-200.
- [34] N. Dantou, Optimisation du broyage des mangues séchées (*Mangifera indica* var kent): Influence sur les propriétés physicochimique et fonctionnelles des poudres obtenues., INPL Lorraine, 2006.
- [35] M. Cano-Chauca, P.-C. Stringheta et A.-M. J. Ramos, Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization antioxidant, vol. 6, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2005, pp. 420-428.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] E. Malkon, Adsorption of chromium (VI) on pomace-An olive oil industry waste: Batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, pp. 142-151.
- [39] G. Blazquez, F. Hernainz, M. Calero et L. Ruiz-Nunez, Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters, *Process Biochemistry*, vol. 20, 2005, p. 2649-2654.
- [40] A. Hawari, Z. Rawajfih et N. Nsour, Equilibrium and thermodynamic analysis of zinc ions adsorption by olive oil mill solid residues. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, 2009, p. 1284 - 1289.

- [41] W. WEBER et J. MORRIS, Advances in water pollution research: Ind.Proc. Int. Conf. On water pollution Symp., vol. 2, 1962, pp. 231-266.
- [42] C. Montra, R. Saowanee, B. John B et R. Vichitr, Adsorption kinetic study of lac dyeing on cotton, Dyes and Pigments, 2006, pp. 1-5.
- [43] C. H. Giles, D. Smith et A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherme, vol. 47, Theoretical, colloid interface science, 1974, pp. 755-756.
- [44] H. Gad et A. El-Sayed, Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine B from aqueous solution, vol. 168, Journal of Hazardous Materials, 2009, pp. 1070-1081.

## *Annexe*

### **Annexe : 1**

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t)$$

$$\frac{dQ_t}{(Q_e - Q_t)} = K_1 \cdot dt$$

L'intégration de ce équation différentielles entre  $Q_t = 0$   $t = 0$  et  $Q_t = Q_t$   $t = t$  donne :

$$\ln\left(\frac{Q_e}{Q_e - Q_t}\right) = K_1 \cdot t$$

$$\ln\left(\frac{Q_e - Q_t}{Q_e}\right) = -K_1 \cdot t$$

$$\frac{Q_e - Q_t}{Q_e} = e^{-K_1 \cdot t}$$

$$Q_e - Q_t = Q_e \cdot e^{-K_1 \cdot t}$$

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 \cdot t})$$

**Equation 13:** Démonstration de Modèle pseudo-premier ordre.

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2$$

$$\frac{dQ_t}{(Q_e - Q_t)^2} = K_2 \cdot dt$$

L'intégration de ce équation différentielles entre  $Q_t = 0$   $t = 0$  et  $Q_t = Q_t$   $t = t$

donne :

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} - \frac{1}{Q_e} = K_2 \cdot t$$

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = K_2 \cdot t + \frac{1}{Q_e}$$

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{Q_e \cdot K_2 \cdot t + 1}{Q_e}$$

$$Q_e - Q_t = \frac{Q_e}{Q_e \cdot K_2 \cdot t + 1}$$

$$Q_t = Q_e - \frac{Q_e}{Q_e \cdot K_2 \cdot t + 1}$$

$$Q_t = Q_e \left(1 - \frac{1}{Q_e \cdot K_2 \cdot t + 1}\right)$$

**Equation 14:** Démonstration de Modèle pseudo-seconde ordre.

## Annexe : 2

**Tableau IV.10:** Résultats du tamisage de fraction de grignon d'olive.

<b>Taille du tamis (mm)</b>	<b>Refus par tamis (g)</b>	<b>Refus cumulée (g)</b>	<b>Refus cumulée R (%)</b>	<b>Tamisât T (%)</b>
1,8	114,9	114,9	22,98	77,02
1,18	86,1	201	40,2	59,8
1	30,7	231,7	46,34	53,66
0,8	20,5	252,2	50,44	49,56
0,5	30,9	283,1	56,62	43,38
0,4	60,7	343,8	68,76	31,24
0,2	100,6	444,4	88,88	11,12
0,1	36,8	481,2	96,24	3,76
0	18,5	499,7	99,94	0,06

### Annexe : 3

**Tableau IV.11:** L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour les grignons d'olives ( $pH_{pzc}$ ).

V (ml)	pH (NaOH)	[H3O <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	Qe (basique)	pH (HNO <sub>3</sub> )	[H3O <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	Qe (acide)
0	5,7	1,99E-06	5,01E-09	-2E-06	5,7	1,99E-06	5,01E-09	-1,99E-06
0,5	6,96	1,09E-07	9,12E-08	-1,8E-08	5,44	3,63E-06	2,75E-09	-3,62E-06
1	7,3	5,01E-08	1,99E-07	1,49E-07	5,1	7,94E-06	1,25E-09	-7,94E-06
1,5	7,54	2,88E-08	3,46E-07	3,17E-07	4,9	1,25E-05	7,94E-10	-1,25E-05
2	7,85	1,41E-08	7,08E-07	6,93E-07	4,77	1,69E-05	5,88E-10	-1,69E-05
2,5	8,26	5,49E-09	1,81E-06	1,81E-06	4,7	1,99E-05	5,01E-10	-1,99E-05
3	8,54	2,88E-09	3,46E-06	3,46E-06	4,65	2,23E-05	4,46E-10	-2,23E-05
3,5	8,7	1,99E-09	5,01E-06	5,00E-06	4,58	2,63E-05	3,80E-10	-2,63E-05
4	8,87	1,34E-09	7,41E-06	7,41E-06	4,53	2,95E-05	3,38E-10	-2,95E-05
4,5	8,95	1,12E-09	8,91E-06	8,91E-06	4,48	3,31E-05	3,01E-10	-3,31E-05
5	9,11	7,76E-10	1,28E-05	1,28E-05	4,44	3,63E-05	2,75E-10	-3,63E-05
5,5	9,23	5,88E-10	1,69E-05	1,69E-05	4,4	3,98E-05	2,51E-10	-3,98E-05
6	9,3	5,01E-10	1,99E-05	1,99E-05	4,37	4,26E-05	2,34E-10	-4,26E-05
7	9,37	4,26E-10	2,34E-05	2,34E-05	4,31	4,89E-05	2,04E-10	-4,89E-05
8	9,5	3,16E-10	3,16E-05	3,16E-05	4,26	5,49E-05	1,81E-10	-5,49E-05
9	9,57	2,69E-10	3,71E-05	3,71E-05	4,22	6,02E-05	1,65E-10	-6,02E-05
10	9,66	2,18E-10	4,57E-05	4,57E-05	4,18	6,60E-05	1,51E-10	-6,60E-05
11	9,71	1,94E-10	5,12E-05	5,12E-05	4,05	8,91E-05	1,12E-10	-8,91E-05
12	9,77	1,69E-10	5,88E-05	5,88E-05	4,03	9,33E-05	1,07E-10	-9,33E-05
13	9,82	1,51E-10	6,60E-05	6,60E-05	4	0,1E-03	1E-10	-9,99E-05
14	9,86	1,38E-10	7,24E-05	7,24E-05	3,98	0,1E-03	9,54E-11	-0,10E-03
15	9,91	1,23E-10	8,12E-05	8,12E-05	3,96	0,11E-03	9,12E-11	-0,11E-03
16	9,95	1,12E-10	8,91E-05	8,91E-05	3,94	0,11E-03	8,70E-11	-0,11E-03
17	9,98	1,05E-10	9,54E-05	9,55E-05	3,92	0,1 E-03	8,31E-11	-0,12 E-03
18	9,99	1,02E-10	9,77E-05	9,77E-05	3,9	0,12E-03	7,94E-11	-0,12 E-03

**Annexe : 4**

**Tableau IV.12:** Effet de la taille des particules.

<b>VM</b>		<b>Rh-B</b>
<b>Taille de particule</b>	<b>% de biosorption</b>	<b>% de biosorption</b>
d <sub>1</sub> (1 - 0,5)	93,00682	55,52254
d <sub>2</sub> (20,5 - 0,2)	95,98264	56,01783
d <sub>3</sub> < 0,1	95,95784	73,4522

**Annexe : 5**

**Tableau IV.13:** Cinétique d'adsorption de Vert Malachite + Rhodamine-B.

<b>Vert Malachite</b>								
<b>Diamètre 1</b>			<b>Diamètre 2</b>			<b>Diamètre 3</b>		
<b>Temps (min)</b>	<b>Ce (mg/l)</b>	<b>Qe (mg/g)</b>	<b>Temps (min)</b>	<b>Ce (mg/l)</b>	<b>Qe (mg/g)</b>	<b>Temps (min)</b>	<b>Ce (mg/l)</b>	<b>Qe (mg/g)</b>
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	26,53441	4,69312	5	24,32734	5,13453	5	2,69064	9,46187
10	20,14879	5,97024	10	21,77309	5,64538	10	2,55425	9,48915
15	19,9628	6,00744	15	18,12771	6,37446	15	2,28146	9,54371
20	20,08679	5,98264	20	15,15189	6,96962	20	1,99628	9,60074
30	16,18103	6,76379	30	14,40794	7,11841	30	1,46311	9,70738
40	16,18103	6,76379	40	11,58091	7,68382	40	1,25232	9,74954
50	10,0124	7,99752	50	5,31928	8,93614	50	0,77495	9,84501
60	9,42343	8,11531	60	3,87477	9,22505	60	0,72536	9,85493
180	5,61686	8,87663	120	1,53751	9,6925	120	0,83075	9,83385
240	3,74458	9,25108	180	0,88655	9,82269	180	0,78115	9,84377
300	2,84563	9,43087	240	0,96094	9,80781	240	0,66956	9,86609
360	2,43645	9,51271	300	0,99814	9,80037	300	0,74396	9,85121
1080	2,52945	9,49411	360	0,89895	9,82021	360	0,82455	9,83509
1200	2,44265	9,51147	1200	0,91135	9,81773	1200	0,78735	9,84253
1320	2,36826	9,52635	1320	0,88035	9,82393	1320	0,76255	9,84749
1440	2,46125	9,50775	1440	0,88655	9,82269	1440	0,77495	9,84501

### Rhodamine-B

Rhodamine-B								
Diamètre 1			Diamètre 2			Diamètre 3		
Temps (min)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Temps (min)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Temps (min)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	42,49629	1,50074	5	40,31699	1,9366	5	21,89203	5,62159
10	42,19911	1,56018	10	39,92075	2,01585	10	21,05002	5,79
15	41,0104	1,79792	15	40,11887	1,97623	15	21,94156	5,61169
20	39,92075	2,01585	20	39,72263	2,05547	20	19,06885	6,18623
30	39,82169	2,03566	30	36,05745	2,78851	30	20,30708	5,93858
40	38,63299	2,2734	40	33,58098	3,2838	40	19,56414	6,08717
50	38,53393	2,29321	60	35,56216	2,88757	50	18,12779	6,37444
60	39,3264	2,13472	120	33,97722	3,20456	120	18,62308	6,27538
120	37,6424	2,47152	180	33,87816	3,22437	180	16,84002	6,632
180	36,84993	2,63001	240	22,78356	5,44329	240	16,93908	6,61218
240	36,55275	2,68945	300	21,8425	5,6315	300	15,25508	6,94898
300	36,25557	2,74889	360	21,02526	5,79495	1080	15,25508	6,94898
360	36,35463	2,72907	1080	22,51114	5,49777	1200	15,84943	6,83011
1080	36,05745	2,78851	1200	21,7682	5,64636	1320	14,41308	7,11738
1200	34,67063	3,06587	1320	22,28826	5,54235	1440	15,30461	6,93908
1320	35,56216	2,88757	1440	22,06538	5,58692			

**Annexe : 6**

**Tableau IV.14:** Isotherme d'adsorption de Vert Malachite et Rhodamine-B.

Diamètre $0,5 < d_1 < 1\text{mm}$	Vert Malachite		Rhodamine-B	
	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
	13,04402	18,47799	31,40168	9,29916
3,93056	15,35648	25,30956	8,23015	
2,72164	11,81959	23,0312	7,7422	
2,32486	7,94586	19,36602	5,1268	
1,87229	6,87539	15,40367	4,32454	
1,7049	6,03689	13,57107	3,64289	

Diamètre $0,2 < d_2 < 0,5\text{mm}$	Vert Malachite		Rhodamine-B	
	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
	19,73962	30,26038	36,3051	11,6949
14,0279	24,48605	28,08321	10,9584	
3,71358	15,42881	23,5265	8,8245	
2,04588	11,98853	17,4839	8,12902	
1,6553	9,66894	15,45319	5,7578	
1,48171	8,08638	13,76919	5,17583	
1,51891	6,92587	12,38237	4,7022	
1,33292	6,08338	11,88707	4,23477	
1,36392	5,40401	11,68895	3,8311	
1,52511	4,84749			

Diamètre $d_3 < 0,1\text{mm}$	Vert Malachite		Rhodamine-B	
	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
	13,81277	36,18723	31,94651	13,05349
3,90577	23,04712	25,40862	12,29569	
1,94048	16,01984	19,91085	10,02972	
1,56851	12,10787	17,28579	8,17855	
1,48791	9,70242	14,71025	7,05795	
1,39492	8,10085	13,2739	6,12102	
1,6491	6,90727	12,48143	5,3598	
1,54991	6,05626	10,59931	4,92509	
1,50031	5,38885	10,50025	4,38886	
1,7173	4,82827	10,64884	3,93512	

