

تيروهمجا تيرنازجا دلا ارقمي تيط تيبعشلا

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

قرزو ميلعتلا يلاعلا ثحبلاو يملعلا

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES  
DEPARTEMENT DE TECHNOLOGIE ALIMENTAIRE



*En vue de l'obtention du diplôme  
De MASTER en GENIE DES PROCEDES*

*Option : Génie des Industries Alimentaire*

## Thème

*Valorisation d'un déchet alimentaire comme biosorbant. Cas de péricarpe de glands de chêne vert (Quercus ilex).*

Soutenu le : 24 juin 2017

Présenté par : M<sup>elle</sup> Harrat Hamida  
M<sup>elle</sup> Hafid Souad

Jury de soutenance :

Présidente	M <sup>me</sup> BELARBI A.	MCB	UMBB
Promoteur	M TRACHI M.	MCB	UMBB
Examinatrice	M <sup>elle</sup> LACHAB F.	MCB	UMBB
Examinatrice	M <sup>me</sup> ANNOU S.	MAA	UMBB

*Année universitaire 2016/2017*



# REMERCIEMENT

*Avant tout, Nous remercions DIEU tout puissant qui nous a donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce Modest travail.*

*Nous remercions très sincèrement le président de jury et tous les membres de jury d'avoir acceptés d'évaluer ce travail.*

*Nous remercions chaleureusement notre promoteur Mr Trachi Mahmoud pour sa disponibilité à tous épreuve, pour sa gentillesse, sa patience, et pour ses orientations et ses remarques fructueuses. Tout notre respect et notre gratitude, merci.*

*Nous 'adressons nos remerciements également à tous les membres de laboratoire pédagogique du Département Technologie Alimentaire, techniciens et ingénieurs avec qui on' a eu le plaisir de travailler.*

**MERCI**



# *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire*

*A ma chère mère pour leur patience. Leur amour. Leur soutien et leur  
encouragement.*

*A ma chère sœur Farida.*

*A mes chers frères Arezki, Djamel et, Karim.*

*A tous mes amis DJ. Hayet, D. Hadjer, M. Milila*

*A tous ceux et celles qui sont chères à mon cœur.*

*A tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot  
d'encouragement et de gentillesse.*



*Hamida*

## Sommaire

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Synthèse bibliographique</b>	
<b>Chapitre 1 : Les déchets agricoles</b>	
1. Généralités.....	3
2. Les déchets agricoles.....	3
3. Valorisation des déchets agricoles.....	3
4. Aspect environnemental des déchets agricoles.....	4
5. Composition chimique des déchets agricoles.....	4
6. Les glands de chêne vert.....	4
6.1. Caractéristiques anatomiques du gland.....	4
6.2. Présentation générale du genre Quercus.....	5
6.2.1. Description générale.....	5
6.2.2. Répartition géographique mondiale.....	7
6.2.3. Répartition géographique en Algérie.....	8
<b>Chapitre 2 : Généralités sur l'adsorption</b>	
1. Définition de l'adsorption .....	9
2. Types d'adsorption.....	9
2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	9
2.2. Adsorption physique (ou physisorption).....	9
3. Mécanisme de l'adsorption.....	10
3.1. Définitions externe.....	10

3.2. Définitions interne .....	10
3.3. Définitions de la surface.....	10
4. Paramètres affectant l'adsorption.....	11
4.1. Taille de molécules adsorbées.....	11
4.2. Solubilité.....	11
4.3. pH.....	11
4.4. Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée.....	11
4.5. Structure de l'adsorbant.....	12
4.6. La température.....	12
4.7. Capacité d'adsorption.....	12
5. Concept d'isotherme d'adsorption.....	13
5.1. Modélisation d'isotherme d'adsorption.....	13
5.1.1. Isotherme de Langmuir.....	13
5.1.2. Isotherme de Freundlich.....	14
5.1.3. D'autres types d'isotherme d'adsorption.....	15
6. Cinétique d'adsorption.....	16
6.1. Modèle pseudo-premier-ordre.....	16
6.2. Modèle pseudo-deuxième-ordre.....	17
6.3. Modèle d'Elovich.....	17
6.4. Modèle de diffusion.....	18
7. Les adsorbants.....	18
7.1. Types d'adsorbants.....	18
7.1.1. Le charbon actif comme adsorbant.....	19

## **Matériel et méthodes**

1- Introduction.....	20
2- Présentation du matériel végétale.....	20
3- Préparation des échantillons.....	21
4. Méthodologie expérimentale.....	22
4.1. Caractérisation physicochimique.....	22
4.1.1. Détermination de taux d'humidité.....	23
4.1.2. Détermination de taux de cendres.....	24
4.1.3. Détermination des densités réelle et apparentes.....	25
4.1.4. Détermination de la porosité.....	25
4.1.5. Analyse par FT- IR.....	25
4.1.6. Analyse par MEB.....	26
4.1.7. Analyse par BET.....	26
5. Utilisation de la coquille de glands de chêne vert comme bioadsorbant des colorants.....	26
5.1. Présentation des adsorbats.....	26
6. Etude de l'adsorption en batch.....	27
6.1. Détermination des longueurs d'onde maximales.....	27
6.2. Etude paramétrique.....	28
6.2.1. Effet de la granulométrie.....	28
6.2.2. Effet de la concentration initiale.....	29
6.2.3. Effet du temps.....	29
6.2.4. Effet de la dose de l'adsorbant.....	30
6.2.5. Effet du pH.....	30

6.2.6. Effet de la température.....	31
6.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption de BB par la coquille de gland de chêne vert.....	31
6.3.1. Modèle premier-ordre.....	32
6.3.2. Modèle pseudo deuxième ordre.....	32
6.3.3. Modèle d'Elovich.....	33
6.3.4. Modèle de diffusion.....	33
6.4. Détermination des isothermes de l'adsorption de BB par la coquille de glands de chêne.....	34
6.4.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	34
6.5. Vérification de l'adéquation des modèles.....	37
6.6. Analyses statistiques des données.....	37

## **Résultats et discussion**

1. Introduction.....	38
2. Caractérisation physicochimique de l'adsorbant.....	38
2.1. Densités et porosité des PGC.....	38
2.2. Analyse par BET.....	39
2.3. Analyse de la porosité par le MEB.....	39
3. Etude l'adsorption.....	39
3.1. Etude spectrale des adsorbats.....	39
3.2. Effet des paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption.....	41
3.2.1. Effet de la concentration initiale et du temps de contact.....	41

3.2.2. Effet du pH.....	42
3.2.3. Effet de la granulométrie.....	43
3.2.4. Effet de la dose de l'adsorbant.....	44
3.2.5. Effet de la température.....	44
3.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	45
4. Détermination de l'isotherme d'adsorption.....	51
4.1. Adsorption à l'équilibre.....	51
4.2. Détermination de l'isotherme d'adsorption.....	51
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>55</b>

## Liste des tableaux

### Chapitre1 : les déchets agricoles

<b>Tableau 1</b> : Principaux chênes algériens et leurs superficies.....	6
--	---

### Chapitre2 : L'adsorption

<b>Tableau 1</b> : Distinction entre l'adsorption physique et chimique.....	7
---	---

<b>Tableau 2</b> : Caractéristique des principaux adsorbants industriels.....	15
---	----

### Chapitre3 : Matériel et méthode

<b>Tableau 1</b> : Préparation de la gamme d'étalonnage des adsorbats utilisés.....	23
---	----

### Chapitre4 : Résultats et discussion

<b>Tableau 1</b> : quelques propriétés physicochimiques des PGC brute.....	32
--	----

<b>Tableau 2</b> : Longueurs d'ondes ( $\lambda_{max}$ ) caractéristiques aux adsorbats utilisés.....	34
---	----

<b>Tableau3</b> : Equations des courbes d'étalonnage des différents adsorbats utilisées(*).....	34
---	----

<b>Tableau 4</b> : Paramètres cinétiques et statistiques relatifs aux différents modèles, cas d'adsorption du bleu bemacide.....	41
--	----

<b>Tableau 5</b> : Paramètres cinétiques et statistiques relatifs aux différents modèles, cas d'adsorption du rouge bemacide.....	41
---	----

<b>Tableau 6</b> : Paramètres cinétiques et statistiques relatifs aux différents modèles, cas d'adsorption du mélange de bleu et rouge bemacide.....	41
--	----

<b>Tableau 7</b> : Constantes caractéristiques des différents modèles. Cas d'adsorption de rouge bemacide.....	45
--	----

<b>Tableau 8</b> : Constantes caractéristiques des différents modèles. Cas d'adsorption de bleu bemacide.....	45
---	----

<b>Tableau 9</b> : Constantes caractéristiques des différents modèles. Cas d'adsorption de mélange de bleu et de rouge bemacide.....	46
--	----

## Liste des figures

### Chapitre1 : les déchets agricoles

**Figure 1 :** Coupe longitudinale dans un gland de chêne pédonculé (a : montrant les deux cotylédons de la graine, b: passant entre les cotylédons et montrant l'axe embryonnaire c: graine isolée. Une partie de son tégument a été enlevée)..... 4

**Figure 2 :** Situation du genre Quercus dans le monde..... 6

### Chapitre3 : Matériel et méthode

**Figure 1:** fruit de glands de chêne et ces différentes parties constitutives..... 16

**Figure 2:** Carte géographiques de la région de Boumerdes..... 17

**Figure 3:** Principales étapes de la préparation des PGC..... 18

### Chapitre4 : Résultats et discussion

**Figure 1:** Micrographie de la structure des péricarpes de glands de chêne vert (A : grossissement 500X, B : grossissement 1000X)..... 33

**Figure 2:** Détermination spectrale des longueurs d'ondes caractéristiques aux adsorbats utilisés. (a : bleu bemacide, b : rouge bemacide, c : le mélange)..... 34

**Figure3 :** Cinétique d'adsorption du bleu bémacide (BB), rouge bémacide (RB) et leur mélange (M) par les péricarpes de glands de chêne vert (quercus ilex)..... 35

**Figure 4:** Effet du pH sur la capacité d'adsorption des différents colorants..... 36

**Figure 5:** Effet de la granulométrie de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption des différents colorants..... 36

**Figure 6:** Effet de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption des différents colorants..... 37

**Figure 7:** Effet de la température sur la capacité d'adsorption des différents colorants..... 37

**Figure 8:** Cinétique d'adsorption du rouge bemacide (RB), bleu bemacide (BB) et leur mélange (M) par les péricarpes de glands de chêne vert (quercus ilex)..... 38

**Figure 9:** Modélisation de la cinétique d'adsorption en utilisant le modèle pseudo-première-ordre à différentes températures..... 39

<b>Figure 10:</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption en utilisant le modèle pseudo-deuxième-ordre.....	39
<b>Figure 11:</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption en utilisant le modèle d'Elovich.....	40
<b>Figure 12:</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption en utilisant le modèle de diffusion.....	40
<b>Figure 13:</b> Comparaison des cinétiques expérimentale et prédites par le modèle pseudo-second –ordre.....	42
<b>Figure 14:</b> Corrélation entre les donnée expérimentales et celles calculées par le modèle pseudo-deuxième-ordre.....	42
<b>Figure 15:</b> Adsorption à l'équilibre du rouge bémacide (RB), bleu bémacide (BB) et leur mélange (M) par les péricarpes de glands de chêne vert (quercus ilex).....	43
<b>Figure 16:</b> Modélisation de l'adsorption des différents colorants à l'équilibre en utilisant le modèle de Langmuir.....	44
<b>Figure 17:</b> Modélisation de l'adsorption des différents colorants à l'équilibre en utilisant le modèle de Freundlich.....	44
<b>Figure 18:</b> Modélisation de l'adsorption des différents colorants à l'équilibre en utilisant le modèle de Temkin.....	45

## Liste des abréviations

**BB** : Bleu bémacide

**BET**: Brunauer, Emmett et Teller

**DCO** : Demande chimique en Oxygène

**DBO** : Demande biologique en Oxygène

**M** : Mélange (bleu bémacide + rouge bémacide)

**MEB**: La microscopie électronique à balayage

**RMSE** : Erreur de la racine des moyennes carrées

**RB**: Rouge bémacide

**PGC** : Péricarpe de glands de chêne

L'industrie agroalimentaire génère chaque année des millions de tonnes de déchets de grande diversité et variabilité saisonnière. Ces déchets sont composés en grande majorité de nature organique dont l'origine est animale et végétale. Ceci suscite l'attention des industriels à trouver les moyens nécessaires pour réduire leur masse pour leur valorisation dans différents domaines.

Les péricarpes de glands de chêne vert est l'enveloppe lignocellulosique qui forme la partie externe du fruit de chêne et qui présente une proportion pondérale incontestable voisinant les 20% du poids total. Elles constituent ainsi une quantité de déchet nécessitant d'être réduit. Sa réduction peut être effectuée par leur exploitation comme matière première utilisée dans l'élimination, par biosorption, des polluants organiques et inorganiques susceptibles d'être présents dans les eaux usées par exemple. La contamination des eaux par polluant d'origine diverse est un problème d'actualité (Colombani-Bosinco, 1997) Dans l'industrie de textile en particulier, les résiduaire sont l'une des plus importantes sources de pollution des eaux superficielle et des nappes souterraines, surtout envers les terres agricoles et sur la faune et la flore (Zoughuir, 1998).

D'autre part, les rejets de l'industrie de textile constituant d'énorme nuisances pour la santé humaine et l'environnement, en fait, les déférents colorants utilisés cousent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans le réseau d'assainissement (Elkassimi, 1998).

Le traitement des eaux a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire la quantité des matières organiques contenues dans ces eaux. Parmi les méthodes proposées, la coagulation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse et l'adsorption sur charbon active. Ces méthodes sont malheureusement d'un coût élevé ce qui a encouragé la recherche à trouver d'autres méthodes concurrentes (Zoughuir, 1998 ; Elkassimi, 1998).

Dans ce contexte, la bioadsorption peut être comme une méthode alternative très intéressante aux procédés physico-chimiques classiques. Elle consiste en l'utilisation des matériaux déchets naturels d'origine biologique qui sont sauvent peu ou mal valorisés.

C'est dans ce cadre que s'inscrit l'objet ce travail de recherche qui porte sur l'étude de la possibilité de la valorisation des péricarpes de glands de chêne vert (*Quercus ilex*) comme biosorbant des polluants organiques tels que les colorants, particulièrement ceux qui sont

utilisés en industrie textile à l'image du bleu et du rouge bémacide. D'autre part, l'essai de l'adsorption vise à étudier le comportement de ces adsorbats dans un milieu plus complexe (eaux usées p.ex.) par leur mélange dans une forme équimassique.

Pour cela, notre expérimental, est constitué principalement de deux parties essentielles, la première est consacrée pour la caractérisation physicochimique de la matière première, tandis que la seconde porte sur l'étude de l'adsorption du bleu et rouge bémacide par les péricarpes de glands de chêne.

## 1. Généralités

Selon la définition adaptée dans les conventions internationales, un déchet est une substance ou un objet dont le détenteur veut se débarrasser, ou dont il a l'obligation de se débarrasser en vertu des dispositions en vigueur (Galaup, Baudoin, 1996). Les déchets peuvent être sous forme solide, liquide ou gazeuse, produits par les activités humaines notamment industrielles et/ou les phénomènes naturels (épuration volcanique, inondation, etc...). En général, ils sont classés en fonction de différents critères comme leur provenance, leur composition et leur toxicité (Mirghaffari, 1998).

Actuellement, les déchets solides sont soit incinérés, soit traités et recyclés, soit mis en décharge après leur inertage. Pour les effluents liquides et gazeux, différents traitements physico-chimiques et/ou biologiques, ont été développés dans le cadre de leur dépollution afin de se conformer aux réglementations en vigueur (Mirghaffari, 1998).

## 2. Les déchets agricoles

La mécanisation a permis d'augmenter les récoltes et par conséquent la quantité des déchets d'origine végétale. Cependant, la nature et l'homme ont développé différentes voies pour leur transformation, leur décomposition et leur valorisation. D'autre part, l'évolution démographique de l'humanité a provoqué une augmentation exponentielle des besoins alimentaires entraînant l'essor des industries agroalimentaires. Ces dernières engendrent de nouveaux types de déchets. Il s'agit des produits résultant de la transformation des matières premières en alimentation humaine. Dans le passé, les volumes produits n'étaient pas considérables et avaient un impact négligeable sur l'environnement. On trouve dans des espaces restreints et constituent de ce fait un danger potentiel pour l'écosystème (Mirghaffari, 1998).

## 3. Valorisation des déchets agricoles

Les déchets forestiers et agricoles constituent un gisement de biomasse renouvelable très important dont la valorisation a fait l'objet d'attention ces dernières années. Plusieurs auteurs [S. Chow] ont indiqué l'importance économique de leur exploitation potentielle. L'une des caractéristiques de ces déchets est leur richesse en composés organiques biodégradables, permettant leur valorisation éventuelle. D'un autre côté, les résidus agricoles et agroalimentaires sont utilisés pour l'alimentation animale voire humaine, comme amendement organique, comme source d'énergie, comme matériaux de constitution, etc.

Cependant, il faut souligner qu'une grande partie de ces déchets n'est pas valorisée et souvent est abandonnée ou incinérée à l'air libre. Il semble donc intéressant de trouver de nouvelles voies pour promouvoir ces matériaux (Mirghaffari, 1998).

#### **4. Aspect environnemental des déchets agricoles**

La course à la productivité entraîne la pollution de l'environnement par les nitrates, les pesticides, etc. En effet, les déchets agricoles sont riches en matières organiques et leur rejet peut favoriser l'eutrophisation des cours d'eaux. Ainsi, les taux en nitrates et en phosphore sont déterminants dans l'eau de consommation. Les déchets agricoles, notamment les déchets d'élevage, contiennent des quantités importantes d'azote et de phosphore, qui peuvent contaminer les nappes phréatiques par l'eau de drainage. De plus, ils peuvent aussi dégrader la qualité de l'eau en augmentant sa teneur en DCO et DBO. Le sol peut aussi être contaminé par la présence de certains métaux lourds dans les déchets agricoles suite à l'emploi de composés organométalliques comme les pesticides, les insecticides, etc. Enfin, les odeurs nauséabondes constituent un problème pour les habitants proches de ces sources de déchets (Tunney).

#### **5. Composition chimique des déchets agricoles**

Les déchets agricoles sont essentiellement composés de matières organiques issues de la photosynthèse. Le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote sont les quatre éléments principaux des composés organiques. Dans les matières organiques d'origine végétale, ils sont présents sous forme de polymères naturels comme la cellulose, l'hémicellulose, les lignines, etc. Les composés minéraux (Ca, K, Mg, Na, Si, certains métaux lourds) représentent une faible proportion dans les déchets agricoles. Leur présence est néanmoins nécessaire pour le développement des plantes. Les substances inorganiques constituent les cendres d'incinération. Du fait de la diversité des déchets des espèces végétales, il n'est pas possible de donner une composition chimique type pour les déchets végétaux (Mirghaffari, 1998).

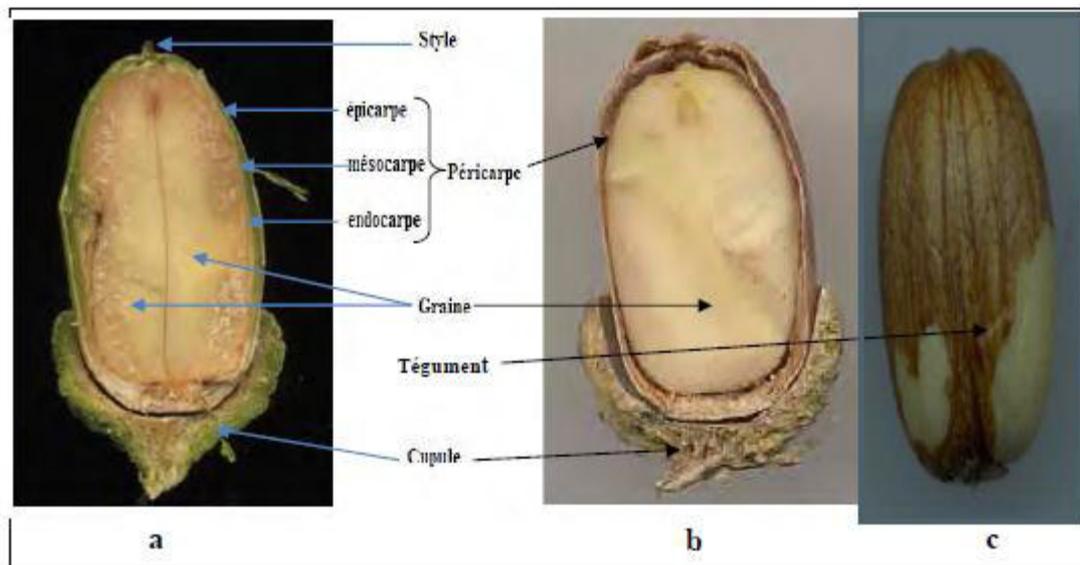
#### **6. Les glands de chêne vert**

##### **6.1. Caractéristiques anatomiques du gland**

Le gland est un fruit sec ou akène. Il est constitué d'une graine enveloppée par un péricarpe assez coriace de couleur brune (Fig.1). Le péricarpe est formé de trois couches: vers l'extérieur par un épiderme externe ou épicarpe : vers l'intérieur par l'endocarpe : au centre

par le mésocarpe. Le hile constitue la partie basale du gland, c'est la zone la plus perméable du péricarpe. Le micropyle représente la partie distale.

La graine est protégée par un tégument assez mince et nervuré. Elle comprend deux cotylédons qui cachent du côté du micropyle un embryon composé d'une radicule, d'une tigelle et d'une gemmule.



**Figure 1** : Coupe longitudinale dans un gland de chêne pédonculé (a : montrant les deux cotylédons de la graine, b: passant entre les cotylédons et montrant l'axe embryonnaire c: graine isolée. Une partie de son tégument a été enlevée).

## 6.2. Présentation générale du genre *Quercus*

### 6.2.1. Description générale

Le genre *Quercus* compte plusieurs centaines d'espèces caduques, persistantes ou semi-persistantes, originaires des régions tempérées, tropicales ou subtropicales. Selon l'espèce, le chêne peut être un arbre de plusieurs dizaines de mètres de haut (chêne sessile), ou un grand arbuste (chêne vert) ou un arbrisseau (chêne kermès). De croissance rapide, il est capable de vivre plusieurs siècles, son tronc atteignant plus de 50 cm de diamètre. Le port du chêne varie aussi selon les espèces. Rustique à semi-rustique, le chêne appréciera une place en plein soleil dans un endroit dégagé.

De nombreuses espèces présentent des feuilles avec un bord lobé, mais certaines ont des feuilles entières avec un bord lisse ou denté. Une des principales caractéristiques réside dans la cupule du fruit. Les fleurs sont des chatons qui apparaissent au printemps. Les fleurs femelles sont isolées les unes des autres et entourées d'une enveloppe écailleuse, " la cupule ", à l'extrémité d'un pédoncule de longueur variable. Chez les chênes méditerranéens, les fleurs femelles sont groupées par 3 sur un court pédoncule. La cupule entoure plus ou moins longuement la base de l'akène (le gland). Celui-ci est de maturation annuelle ou bisannuelle.

Le fruit est un akène, appelé "gland", fixé dans une structure appelée cupule. Quand il est mûr, en septembre, il tombe de lui-même et quitte sa cupule.

Vu le nombre et la complexité botanique de ce genre, il a été divisé en sous-genres et en sections. Les caractères les plus apparents, qui permettent habituellement de comparer et de distinguer les chênes sont tirés de la cupule. On peut, ainsi séparer, la section des chênes chevelus (section *cerris*) qui comprend le chêne kermès, le chêne afarès et le chêne liège et la section des chênes à cupule lisse (section *lepidobalanus*) qui comprend le chêne rouvre, le chêne pédonculé, le chêne zeen et le chêne vert (Berrichi, 2011).

Le bois de chêne est brun clair ou foncé ; il est constitué de cernes annuels bien différenciés et apparents que traversent des rayons médullaires formant les « lignes claires » en coupe tangentielle et des taches lustrées, les « maillures », en coupe radiale. Bois très durable servant à une multitude d'usages.

En Algérie, les chênaies sont les seules forêts capables de produire des bois durs convenant pour la menuiserie fine, à l'ameublement, pour les traverses de chemins de fer et des emplois de haute qualité de résistance mécanique (Letreuch-Belarouci, 1995). Aussi elles présentent un grand intérêt tant au point de vue écologique que de la rapidité de sa croissance et de son rôle aux plans biologique, esthétique, paysager et cynégétique. Les glands servaient de nourriture aux porcs, ils sont aussi comestibles par les humains, sous forme de farine ou grillés comme substitut de grains de café. Le tronc fournissait un matériau de construction durable et l'écorce était utilisée pour le tannage du cuir.

### 6.2.2. Répartition géographique mondiale

Sous l'appellation « chêne » se cachent plus de 550 espèces accompagnées de nombreux hybrides capables de coloniser des milieux très variés. Le centre de répartition se situe en Amérique du Nord, mais un grand nombre d'espèces peuple la région méditerranéenne et l'ouest de l'Asie (Bonfilset *al.*, 2005). En direction du sud, quelques espèces se sont avancées jusqu'à l'Équateur et en Indonésie. En Afrique, ils sont limités à sa partie Nord. Aucune espèce n'atteignant la zone boréale au 60ème degré de latitude (Bonfilset *al.*, 2005) (Fig. 2).

Les Chênes colonisent des milieux extrêmement diversifiés, allant des zones arides (Afrique du Nord, Californie) aux zones tropicales humides (Colombie, Amérique centrale), en passant par les régions tempérées (Europe, Amérique du Nord, Asie centrale). En règle générale, c'est dans les régions tempérées que les aires de distribution occupent les plus vastes surfaces, à l'échelle des continents. En Europe, on dénombre une vingtaine d'espèces se répartissant pour moitié entre les Chênes de la section *Lepidobalanus* (Chênes blancs, ayant tous des feuillages caducifoliés, parfois marcescents) et les Chênes de la section *Cerris* (aux feuillages soit persistants soit caducifoliés).



**Figure 2** : situation du genre *Quercus* dans le monde (Romuald, 2007).

### 6.2.3. Répartition géographique en Algérie

En Algérie, la chênaie est très inégalement répartie, les plus belles futaies denses occupent les montagnes de Kabylie et à l'est jusqu'à la frontière tunisienne (Messaoudene, 1996). Au plan de la répartition géographique on peut distinguer trois zones principales:

Le littoral Est et les massifs côtiers humides et subhumides, on y trouve les forêts les plus denses de chênes liège avec 229 000 ha qui se localisent principalement dans le nord-est du pays et les chênes caducifoliés (zéen et afarès) avec 65 000 ha soit 6,9 % de la surface totale boisée (Messaoudene, 1996). Ces peuplements occupent les milieux les plus frais et les altitudes élevées dans la subéraie. Avec sa croissance rapide, le zéen a tendance à recoloniser les subéraies.

Les Hautes plaines continentales avec les grands massifs de Pin d'Alep et de Chênes verts. Le chêne vert est surtout abondant dans le nord-ouest du pays et qui en étage semi-aride joue avec le thuya et le genévrier un rôle de protection essentiellement, la surface aurait fortement régressé en 30 ans, de 700 000 ha (Boudy, 1955) à 108 200 ha

(PNDF, 1984). En milieu steppique l'alfa prédomine.

L'Atlas Saharien avec, les maquis de chênes verts et de genévriers.

**Tableau 1** : Principaux chênes algériens et leurs superficies (ha) (Ferka Zazou, 2006, Arfa 2009)

Essences (Source)	2000 (RNF)	2002 (DGF)	2007 (DGF)
Chêne liège	229 000	358 048	230 000
Chêne vert	219 000	433 312	108000
Chêne zeen et afarès	48000	47 286	48000

## 1. Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface et une adsorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté /solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présente dans un effluent liquide ou gazeux se fixent à la surface d'un solide (Barka, 2008).

## 2. Types d'adsorption

L'adsorption peut être chimique, dite aussi chimisorption ou physique appelé également physisorption.

### 2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement est irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide (Calvet, 1980). La chaleur d'adsorption relativement élevée est comprise entre 20 et 200 kcal/mol (Ferro-Garcia, 1998).

### 2.2. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 kcal /mol (Calvet, 1980). Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques types dipôle, liaisons hydrogènes ou Van der Waals (la liaison physique est plus faible), la physisorption est rapide et réversible (Senesi, 1998).

Le tableau 1 montre la différence entre la chimisorption et la physisorption.

**Tableau 1** : Distinction entre l'adsorption physique et chimique (Bouaziz, 2009)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5 kcal/mol environ	10 kcal/mol environ
Liaisons	Physique Wan der Waals	Chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement multicouches

### 3. Mécanisme de l'adsorption

L'adsorption est un processus largement répandu pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants, elle a également une applicabilité large dans le traitement d'eaux résiduaires (Yu et Luo, 2014).

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et/ou cinétique) des polluant appelés adsorbats par un solide dit adsorbant, grâce à des interactions spécifique entre la surface du matériau et le produit adsorbées. Il s'agit d'un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide. Ce processus s'opère en plusieurs étapes :

#### 3.1. Diffusions externe

Correspond au transfert de soluté (un colorant) au sien de la solution à la surface externe de l'adsorbat, le transfert de la matière externe dépend à des conditions hydrodynamique de l'écoulement d'un fluide dans : un lit adsorbant.

#### 3.2. Diffusions interne

Les particules de fluide pénètrent à l'intérieure des pores. Elle dépend gradient de concentration du soluté.

#### 3.3. Diffusions de la surface

Au contacte des sites actifs, elle correspond a la fixation des molécules sur la surfaces des pores (Benamraoui, 2014).

#### **4. Paramètres affectant l'adsorption**

Un grand nombre de paramètres et de propriétés du support et de substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support (Perrat, 2001). Il s'agit des paramètres suivants :

##### **4.1. Taille de molécules adsorbées**

La disposition des molécules sur la surface des matériaux peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons par exemple la fixation, sur un support à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration de substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat (Bekouche, 2003). En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

##### **4.2. Solubilité**

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importante quand la solubilité du composé diminue, d'autres chercheurs présentent un certain nombre de relations entre la constante et diverses propriétés de la molécule organique. (Bouziane, 2007)

##### **4.3. pH**

Le pH est un facteur important dans toutes les études d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption, ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leur traitement, donc il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différentes pH (Bouchemal, 2007).

##### **4.4. Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée**

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface et volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la

molécule (alcool, aldéhyde, soufre, allogène...) induisant des effets polarisabilité plus ou moins marqués.

Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer la relation quantitative entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction) (El M'rabet, 2002). La réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle d'un catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption.

#### **4.5. Structure de l'adsorbant**

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation de substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petit. Plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. (Bois, 2003).

#### **4.6. La température**

Définit la nature d'adsorption, elle peut également influencer la capacité d'adsorption (Bellir, 2002). Du fait de l'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible. Ce qui permet d'augmenter la capacité d'adsorption. Le travaille à des températures inférieures à 40 °C est préconisé.

#### **4.7. Capacité d'adsorption**

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbé par unité de point d'adsorbant à une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (tailles des molécules, solubilité dans l'eau ...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particule...). (Monarrez, 2004)

## 5. Concept d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent la variation (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaze ou liquide) par point d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous forme d'équations mathématiques non cinétiques obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteurs statiques (Slejko et Dekkar, 1985). Elles permettent essentiellement :

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquant pas les mécanismes d'adsorption (Bellir, 2002).

### 5.1. Modélisation d'isotherme d'adsorption

Plusieurs modèles sont utilisés dans la littérature :

#### 5.1.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes (Weber, 1991) :

L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

L'adsorption se produit en monocouche (chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule)

Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.

La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a l'équilibre entre l'adsorption et la désorption)

Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante (Avom, 2001) :

$$Q_e = \frac{Q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (1)$$

Avec

$Q_e$  : Quantité de la substance adsorbée à l'équilibre par unité du poids de l'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C_e$  : concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$Q_m$  : capacité d'adsorption à la saturation ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) et qui correspond à la formation d'une monocouche

$K_L$  : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption ( $\text{L/g}$ ).

La linéarité de l'équation est :

$$C_e/Q_e = (1/Q_m) \cdot C_e + 1/(K_L \cdot Q_m) \quad (2)$$

Tracer de la courbe  $C_e/q_e = f(C_e)$ , donne une droite dans la pente correspond à  $1/Q_m$  et l'ordonnée à l'origine  $1/(K_L \cdot Q_m)$ .

### 5.1.2. Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeuse ou liquide, ce modèle à représenté par une équation à deux paramètres ( $k_f$  et  $n$ ) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérisé par une adsorption en site localisé (Demirabas, 2002). Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrire par l'équation suivante:

$$Q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

$Q_e$  et  $C_e$  étant la capacité d'adsorption en  $\text{mg.g}^{-1}$  et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ( $\text{L}^{-1} \cdot \text{mg}$ ) respectivement.

$K_f$  et  $n$ , constant de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Les deux paramètres  $K_f$  et  $n$  peuvent être déterminé expérimentalement par le passage de logarithmique de l'expression (3) pour donner :

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

### 5.1.3. D'autres types d'isotherme d'adsorption

#### 5.1.3.1. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin (1940) repose sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement, lors de l'adsorption en phase gazeuse. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène. Plusieurs auteurs (Limousin, 2007 et Gimbert, 2008) ont proposé d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant ( $q_e$ ) ou  $q$  en fonction de ( $\ln C_e$ ) selon l'expression suivante:

$$q_e/q_{\max} - \theta = RT/\Delta Q \ln (K_T \cdot C_e) \quad (5)$$

$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$T$  : température absolue (en K)

$\Delta Q$  : variation d'énergie d'adsorption (en  $\text{J.mol}^{-1}$ )

$K_T$  : constante de Temkin (en  $\text{L.mg}^{-1}$ )

Ce tracé permet de déterminer la pente  $B_T = q_m RT / \Delta Q$ , puis en introduisant une valeur de  $q_m$  (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption  $\Delta Q$ .

#### 5.1.3.2. Isotherme de Dubinin-Radushkevich

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich (Kennedy, 2008) ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation suivante:

$$q_e/q_{mDR} = \exp(-\beta S^2) \quad (6)$$

Avec

$q_{mDR}$ : la capacité maximale d'adsorption dans les micropores,  $\beta$  la constante reliée à l'énergie d'adsorption par  $E=1/(\beta)^{0.5}$

$\dot{S}$  : potentiel de Polanyi =  $RT \ln (C_s/C_e)$

$C_s$  : étant la solubilité du soluté.

L'équation de Dubinin-Radushkevich devient alors :

$$\ln q_e = \ln q_{mDR} - (RT/E)^2 \cdot [\ln (C_s/C_e)]^2 \quad (7)$$

Le tracé de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln (C_e/C_s)^2$  permet d'obtenir  $q_{mDR}$  et  $E$ .

## 6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption dépend de l'interaction adsorbant-adsorbé et de la condition du système. Deux éléments essentiels d'évaluation pour une unité d'opération du processus sont : le mécanisme, et le taux de rétention dont il détermine le temps de séjour exigé pour accomplir la réaction d'adsorption.

Pour étude de la cinétique d'adsorption de l'adsorbé, on détermine la capacité de fixation  $q_t$  en fonction du temps, qui peut être énumérée à partir de l'analyse cinétique.

L'équilibre de fixation est pratiquement atteint après certain temps de contact adsorbant-adsorbé. La constante de vitesse est déduite à partir des modèles mathématiques (Sharma, 2007).

### 6.1. Modèle pseudo-premier-ordre

Ce modèle est donné par l'expression suivante :

$$dq_t/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (8)$$

$K_1$  : Constante de la vitesse de la réaction de 1<sup>er</sup> ordre d'adsorption (en ml/min)

$Q_e$  : Quantité d'adsorbé adsorbé à l'équilibre en (mg/g)

$Q_t$  : Quantité d'adsorbat adsorbé à l'instant  $t$  en (mg/g)

$t$ : Temps de contact en (min).

Après intégration avec les conditions initiales ( $Q_t=0$ ,  $t=0$ ), l'équation devient :

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (9)$$

L'équation linéaire de cette dernière est :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (10)$$

Le tracer de la droite  $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ , permet de déterminer les paramètres  $K_1$  et  $Q_e$  théorique. (Senthilkumaar, 2006).

## 6.2. Modèle pseudo-deuxième-ordre

Le modèle est défini par l'équation suivante :

$$dQ_t/dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (11)$$

Après intégration :

$$Q_t = \left( \frac{K_2 \times Q_e^2 \times t}{K_2 \times Q_e \times t + 1} \right) \quad (12)$$

La forme linéaire de cette équation est :

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{K_2} \times Q_e^2 + \frac{1}{Q_e} \times t \quad (13)$$

Dont :

$K_2$  : Est la constante de taux d'adsorption, exprimé en (mg/g.min).

Tracer la droite  $(t/Q)_t = f(t)$  permet de déterminer les paramètres  $k_2$  et  $Q_e$ , qui sont utilisés pour calculer la vitesse initial d'adsorption (mg/g.min) selon l'équation suivante :  $h = k_2 Q_e^2$ . (Senthilkumaar, 2006).

## 6.3. Modèle d'Elovich

Le modèle est donné par l'expression suivante :

$$dQ_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (14)$$

Avec :

$\alpha$  : le taux initial d'adsorption exprimé en mg/g.min.

$\beta$  : La constante de désorption exprimée en g/mg. (Elle est relié à la surface externe et à l'énergie d'activité de la chimio sorption).t

Pour simplifier l'équation d'Elovich, il est toujours supposé que  $\alpha\beta t \gg 1$ .

L'équation linéaire de ce modèle est donc :

$$Q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln t \quad (15)$$

En traçant la courbe  $Q_t = f(\ln t)$ , on peut déduire la valeur de  $\alpha$  et  $\beta$ .

Ce modèle n'apporte pas des hypothèses évidentes pour le mécanisme de rétention, mais, il est recommandé pour des systèmes hautement hétérogènes. (Hamdaoui, 2007).

#### 6.4. Modèle de diffusion

Ce modèle est la somme des pores de surface de diffusion. On peut le calculer par l'équation suivante :

$$-\log \left[ 1 - \left( \frac{Q_t}{Q_e} \right)^2 \right] = 4\pi^2 D / 2, 3d^2 \times t \quad (16)$$

Où :

d: le diamètre moyen des particules (mm).

D : la diffusivité (cm<sup>2</sup>/s).

En traçant  $[-\log(1 - (q_t/q_e)^2)]$  en fonction du temps (t), D peut être déterminée à partir des données cinétiques d'adsorption. (Weber, 1963)

### 7. Les adsorbants

#### 7.1. Types d'adsorbants

Principaux types d'adsorbant employés dans l'industrie sont les charbons actifs. Les zéolithes, les gels de silice, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau 2.

**Tableau 2 :** Caractéristique des principaux adsorbants industriels (Sun et Meunier, 2007).

Adsorbant	Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Tailles des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actives	400 à 2000	1.0 à 4	0.4 à 0.8
Zéolithe	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de slice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activés	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

### 7.1.1. Le charbon actif comme adsorbant

Le charbon actifs sont les adsorbant les plus fabriquées et utilisées dans nombreux application domestiques et industrielles (Bansal, 1988) notamment dans les domine de la purification de l'eau et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, à la surface spécifique élevée et aux groupements fonctionnels de surface (Malik, 2007). Les caractéristiques de charbon actif varient en fonction du précurseur (matériaux du départ), de la méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation), etc. Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : graines, poudre ou fibres.

Les résidu d'agricultures sont utilisé comme précurseur pour la préparation des charbons actifs (Joseph, 2009).Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique.

## 1- Introduction

Le présent travail a été réalisé au niveau des laboratoires pédagogiques du Département Technologie Alimentaire, Faculté des sciences de l'ingénieur, Université de Boumerdès.

Il consiste principalement en la valorisation des péricarpes de glands de chêne vert (*quercus ilex*) comme bioadsorbant des polluants organiques tels que les colorants, particulièrement ceux qui sont utilisés en industrie textile à l'image du bleu et du rouge benzoïque. D'autre part, l'essai de l'adsorption vise à étudier le comportement de ces adsorbats dans un milieu plus complexe (eaux usées p.ex.) lorsqu'ils sont mélangés en un mélange équimassique.

## 2- Présentation du matériel végétale

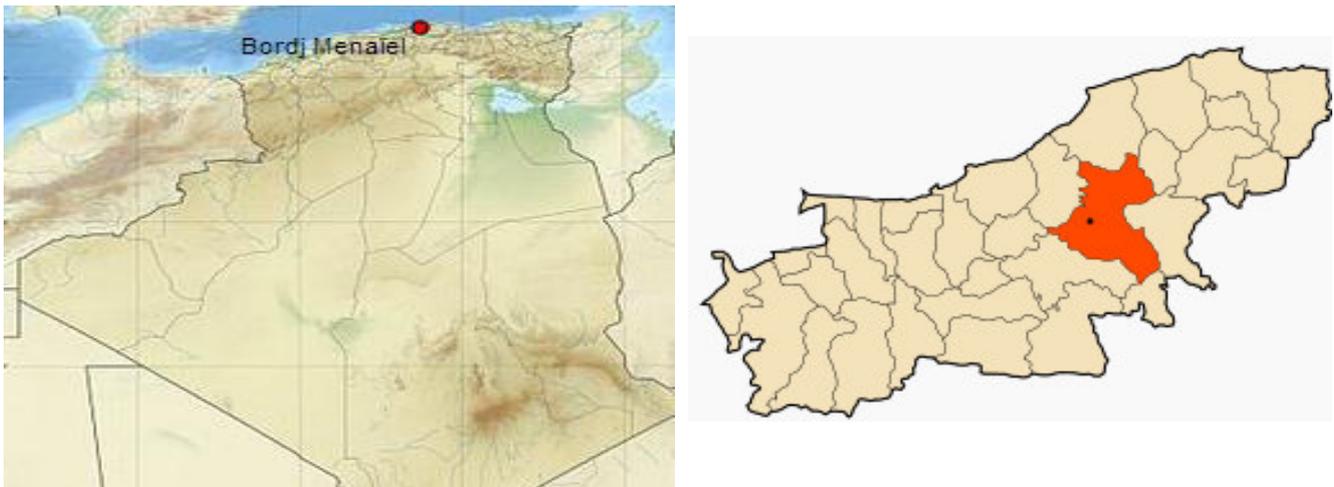
Les péricarpes de glands de chêne vert (PGC) utilisés dans cette étude, sont un déchet issu des fruits qui appartiennent à la famille des fagaceae, à l'espèce *quercus ilex* et à la variété bellota.



**Figure 1:** fruit de glands de chêne.

Ces fruits ont été achetés dans le marché de Boumerdès en janvier 2017. (Figure 2: carte géographique de la région de boumerdes).

Une fois prélevés, les glands de chêne sont conditionnés dans des sacs en jute et stockés à froid au niveau du laboratoire.



**Figure 2:** carte géographiques de la région de Boumerdes.

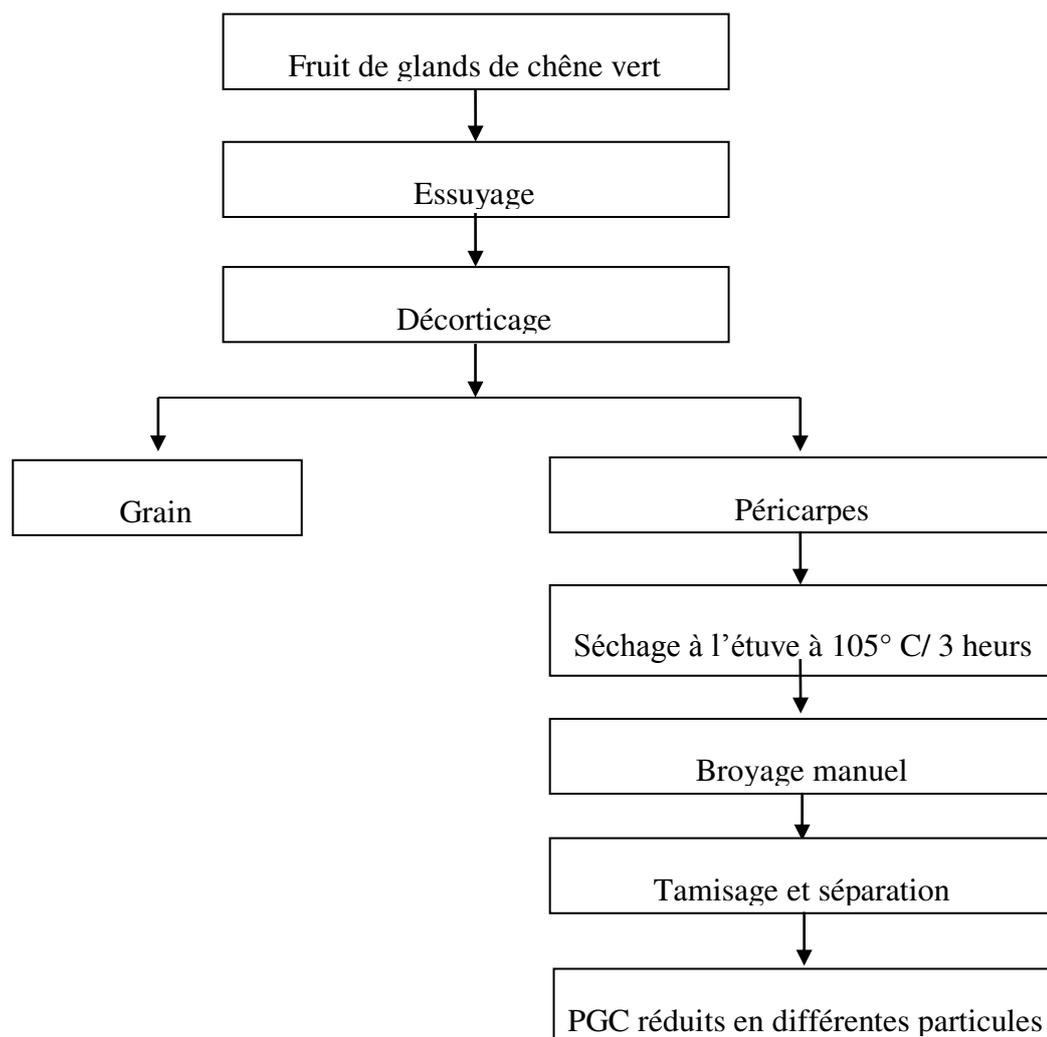
### 3- Préparation des échantillons

La préparation d'échantillon est d'une importance capitale pour toute analyse fiable.

Pour cette raison, et avant de procéder aux différentes analyses, les échantillons ont subi un ensemble de traitements préparatifs. Le diagramme montré par la figure 3 récapitule les principales étapes de la préparation.

Dans un premier temps, les fruits ont subi un triage pour en débarrasser tout fruit inapproprié (altéré), puis un nettoyage (essuyage au moyen du papier hygiénique) qui consiste à dépoussiérer les surfaces des graines. Un décorticage manuel est ensuite procédé dont l'objectif est de séparer les péricarpes (partie externe) de leurs noyaux (partie interne).

Les PGC ont subi un séchage pendant 3 heures dans une étuve réglée à 105 °C, un broyage mécanique, puis un tamisage manuel permettant d'obtenir différentes granulométries.



**Figure 3:** Principales étapes de la préparation des PGC.

#### 4. Méthodologie expérimentale

##### 4.1. Caractérisation physicochimique

Plusieurs paramètres sont déterminés. Il s'agit de taux d'humidité, taux de cendres, densité réelle et apparente, la porosité.

#### 4.1.1. Détermination de taux d'humidité

##### ❖ Principe

Le taux d'humidité ou la teneur en eau, est la perte en masse subite par l'échantillon après chauffage, exprimé en pourcentage de masse. Il est déterminé par le séchage des échantillons dans une étuve réglée à une température de  $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , jusqu'à l'élimination totale de l'eau.

##### ❖ Mode opératoire

Dans des creusets en porcelaine, on introduit 2 g d'échantillon de gland de chêne préalablement broyés, les introduire ensuite dans une étuve réglée à  $105^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  pendant 3 heures. Dans un dessiccateur le poids de l'ensemble est surveillé après refroidissement jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

##### ❖ Expression des résultats

La teneur en eau est déterminée selon la formule suivante :

$$H\% = \frac{(P_0 - P_1)}{M} \times 100 \quad (1)$$

Avec :

H% : Taux d'humidité en pourcentage

P<sub>0</sub> : Poids de l'ensemble (creuset + échantillon) avant étuvage en (g).

P<sub>1</sub> : Poids de l'ensemble après étuvage en (g).

M : Masse de la prise d'essai en (g).

La matière sèche est obtenue selon la formule suivante :

$$M_s \% = 100 - H \% \quad (2)$$

#### 4.1.2. Détermination de taux de cendres

Le taux de cendres est déterminé selon la méthode décrite par Afnor, 1982.

##### ❖ Principe

Il s'agit de la partie inorganique, amorphe, inerte et inutilisable présente dans l'échantillon. Sa détermination est basée sur l'élimination des matières organiques d'un échantillon par calcination à température défini durant un temps déterminé dans un four à moufle, jusqu'à l'obtention de cendres blanchâtres d'un poids constant.

##### ❖ Mode opératoire

Introduire dans des creusets en porcelaine 2g d'échantillon broyé de gland de chêne et les placer dans l'étuve réglée à  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  pendant 3 heures. Après refroidissement dans un dessiccateur, peser l'ensemble et noter le poids, ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

##### ❖ Expression des résultats

Exprimé en pourcentage et correspond au rapport de la masse du résidu obtenu après calcination à la masse initiale de l'échantillon selon la formule suivante :

$$M_o\% = \frac{(M_1 - M_2)}{M_p} \times 100 \quad (3)$$

$M_0$  : Matière organique en pourcentage.

$M_1$  : Masse du creuset + la masse de la prise d'essai (en g)

$M_2$  : Masse du creuset + la masse des centres (en g).

$M_p$  : Masse de la prise d'essai (en g).

Le taux de cendres est calculé selon la formule suivante :

$$Cd \% = 100 - MO \% \quad (4)$$

### 4.1.3. Détermination des densités réelle et apparentes

Les densités apparente et réelle sont déterminées de la façon suivante :

Une quantité de masse connue ( $m$ ) de PGC est placée soigneusement à l'aide d'un entonnoir dans une éprouvette graduée. Après avoir noté le volume apparent correspondant ( $V_a$ ), on procède à un tassement suffisant de la matière, et on note le volume après tassement, c'est le volume réel ( $V_r$ ).

La densité apparente est calculée selon l'expression suivante :

$$\text{Densité apparente (kg/m}^3\text{)} = m/V_a \quad (5)$$

Tandis que la densité réelle est calculée selon la formule suivante :

$$\text{Densité réelle (kg/m}^3\text{)} = m/V_r \quad (6)$$

### 4.1.4. Détermination de la porosité

L'indice de porosité ( $P$ ) est déduit à partir des deux formules 5 et 6 :

$$P (\%) = [(\text{Densité apparente} - \text{Densité réelle}) \times 100] / \text{Densité apparente} \quad (7)$$

### 4.1.5. Analyse par FT- IR

L'analyse de la coquille de glands de chêne par spectroscopie infrarouge IR, a été réalisée afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimique présente sur la surface de ce dernier.

Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de utilisant la technique de la pastille de bromure de potassium (KBr) sous haute pression. L'analyse a été faite sur une plage de longueur allant de 400 à 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre IR est une technique importante utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels caractéristique de la surface de l'adsorbant. Ces groupements sont souvent responsables des liaisons Adsorbat-adsorbant.

#### **4.1.6. Analyse par MEB**

La morphologie des particules de la coquille de glands de chêne a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Plusieurs agrandissements d'image ont été pris.

#### **4.1.7. Analyse par BET**

Les paramètres BET ont été déterminés par la méthode d'adsorption d'azote. La surface spécifique, le volume et le diamètre moyen des pores sont donnés au moyen du logiciel de l'appareil (Quantachrome Nova Win2 apparatus).

### **5. Utilisation de la coquille de glands de chêne vert comme bioadsorbant des colorants**

Pour rappel, dans cette partie d'étude, a été vérifiée la possibilité de l'utilisation de la coquille du fruit de glands de chênes verts comme adsorbant naturel des polluants organiques des eaux notamment, tels que les colorants. Pour faire, deux colorants textiles ont été utilisés comme adsorbants. Il s'agit du bleu et du rouge bémacide ainsi que de leur mélange.

#### **5.1. Présentation des adsorbats**

Le bleu (BB) et le rouge bémacide (RB) sont les adsorbats utilisés dans cette étude d'adsorption par les PGC. Les colorants ont été employés sans purification.

Le BB et RB sont des colorants organiques, Ce sont des colorants industriels de synthèse destinés à la teinture des textiles chimiques de nature polyamide et qui nous ont été fournis par la SOITEX de Tlemcen. Ils sont solubles dans l'eau. Ils ont un niveau élevé de solidité à la lumière, un bon pouvoir de migration, un bon pouvoir couvrant les striures d'origine cinétique, une bonne combinabilité, un épuisement rapide même à basse température et une fixation rapide à la vapeur saturée.

## 6. Etude de l'adsorption en batch

Afin de déterminer, dans une solution aqueuse, la capacité, la cinétique et les différents paramètres de l'adsorption du BB, RB et de leur mélange (M) par la coquille de glands de chêne vert (*quercus ilex*), on a effectué des essais d'adsorption en batch.

L'étude de l'adsorption est composée en trois parties :

**1<sup>ère</sup> partie** : Etude paramétrique consistant à optimiser le taux d'adsorption en déterminant l'effet des paramètres suivants : La concentration de la solution en chaque adsorbant, la dose de l'adsorbant (quantité d'adsorbant, en g /volume de solution, en L), le pH de la solution, la température et le temps de contact.

**2<sup>ème</sup> partie** : Modélisation de la cinétique d'adsorption qui a pour but de modéliser l'évolution de la quantité adsorbée des colorants en fonction du temps. Pour cela, différents modèles ont été testés.

**3<sup>ème</sup> partie** : Détermination des isothermes d'adsorption

### 6.1. Détermination des longueurs d'onde maximales

#### ❖ Quantification des colorants

La concentration résiduelle ( $C_t$ ) du BB, RB et du M dans la phase aqueuse après l'adsorption a été déterminée en se basant sur une courbe d'étalonnage correspondant à chaque colorant.

Un spectrophotomètre UV/Visible est utilisé pour déterminer l'absorbance de chaque colorant à la longueur d'onde correspondante.

#### ❖ Préparation de la gamme d'étalonnage

À partir d'une solution mère de BB, de RB et de M, une gamme de dilution dont la concentration varie de 0 à 0,1mg/ml a été établie (tableau1).

**Tableau 1:** Préparation de la gamme d'étalonnage des adsorbats utilisés.

Tubes	T0	T1	T2	T3	T4	T5
Colorant (ml)	0,0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
H <sub>2</sub> O (ml)	2,0	1,6	1,2	0,8	0,4	0,0
[colorant] mg/ml	0,00	0,08	0,04	0,02	0,06	0,10

## 6.2. Etude paramétrique

### 6.2.1. Effet de la granulométrie

Pour l'ensemble de colorants (BB, RB et M), l'effet de la granulométrie sur le rendement d'élimination des polluants est étudié dans les conditions expérimentales suivantes :

#### *Pour le bleu bemacide :*

pH a une valeur de 1,5, Concentration initiale Co 30 (mg/L), Dose de l'adsorbant à une valeur de 1,5 (g/50ml), Temps de contact est 60 (mn), Température 50 (°C), Granulométrie entre 1 et 1,6 (mm) : variable de 0.63 à 1.8 (mm).

#### *Pour le rouge bemacide :*

pH a une valeur de 6, Concentration initiale Co 30 (mg/L), Dose de l'adsorbant à une valeur de 1 (g/50ml), Temps de contact est 60 (mn), Température 50 (°C), Granulométrie entre 1 et 1,6 (mm) : variable de 0.63 à 1.8 (mm).

#### *Pour le mélange :*

pH a une valeur de 11, Concentration initiale Co 30 (mg/L), Dose de l'adsorbant à une valeur de 0,15 (g/50ml), Temps de contact est 60 (mn), Température 50 (°C), Granulométrie entre 1 et 1,6 (mm) : variable de 0.63 à 1.8 (mm).

### 6.2.2. Effet de la concentration initiale

#### *Pour le bleu bemacide :*

pH a une valeur de 1,5, Dose de l'adsorbant à une valeur de 1,5 (g/50ml), Temps de contact est 60 (mn), Température 50 (°C), Granulométrie entre 1 et 1,6 (mm), Concentration initiale  $C_0$  25 (mg/L) : variable de 10 à 30 (mg/l).

#### *Pour le rouge bemacide :*

pH a une valeur de 6, Dose de l'adsorbant à une valeur de 1 (g/50ml), Temps de contact est 60 (mn), Température 50 (°C), Granulométrie entre 1 et 1,6 (mm), Concentration initiale  $C_0$  25 (mg/L) : variable de 10 à 30 (mg/l).

#### *Pour le mélange :*

pH a une valeur de 11, Dose de l'adsorbant à une valeur de 0,15 (g/50ml), Temps de contact est 60 (mn), Température 50 (°C), Granulométrie entre 1 et 1,6 (mm), Concentration initiale  $C_0$  25 (mg/L) : variable de 10 à 30 (mg/l).

### 6.2.3. Effet du temps

#### *Pour le bleu bemacide :*

pH a une valeur de 1,5, Concentration initiale  $C_0$  30(mg/L), Dose de l'adsorbant à une valeur de 1,5 (g/50ml), Température 50(°C), Granulométrie entre 1 et 1,6 (mm), Temps de contact est 60 (mn),: variable de 5 à 420 (mn).

#### *Pour le rouge bemacide :*

pH a une valeur de 6, Concentration initiale  $C_0$  30(mg/L), Dose de l'adsorbant à une valeur de 1 (g/50ml), Température 50(°C), Granulométrie entre 1 et 1,6 (mm), Temps de contact est 60 (mn),: variable de 5 à 420 (mn).

***Pour le mélange :***

pH a une valeur de 11, Concentration initiale  $C_0$  30 (mg/L), Dose de l'adsorbant à une valeur de 0,15 (g/50ml), Température 50 (°C), Granulométrie entre 1 et 1,6 (mm), Temps de contact est 60 (mn),: variable de 5 à 420 (mn).

**6.2.4. Effet de la dose d'adsorbant*****Pour le bleu bémacide :***

pH a une valeur de 1,5, Concentration initiale  $C_0$  30 (mg/L), Temps de contact est 60 (mn), Température 50 (°C), Granulométrie entre 1 et 1,6 (mm), Dose de l'adsorbant à une valeur de 1,5 (g/50ml) : variable de 0,1 à 1,5 (g/50ml).

***Pour le rouge bémacide :***

pH a une valeur de 6, Concentration initiale  $C_0$  30 (mg/L), Temps de contact est 60 (mn), Température 50 (°C), Granulométrie entre 1 et 1,6 (mm), Dose de l'adsorbant à une valeur de 1 (g/50ml) : variable de 0,1 à 1,5 (g/50ml).

***Pour le mélange :***

pH a une valeur de 11, Concentration initiale  $C_0$  30 (mg/L), Temps de contact est 60 (mn), Température 50 (°C), Granulométrie entre 1 et 1,6 (mm), Dose de l'adsorbant à une valeur de 0,15 (g/50ml) : variable de 0,1 à 1,5 (g/50ml).

**6.2.5. Effet du pH*****Pour le bleu bémacide :***

Concentration initiale  $C_0$  30 (mg/L), Dose de l'adsorbant à une valeur de 1,5 (g/50ml), Temps de contact est 60 (mn), Température 50 (°C), Granulométrie entre 1 et 1,6 (mm), pH a une valeur de 1,5, : variable de 1 à 11.

***Pour le rouge bémacide :***

Concentration initiale  $C_0$  30(mg/L), Dose de l'adsorbant à une valeur de 1 (g/50ml), Temps de contact est 60 (mn), Température 50(°C), Granulométrie entre 1 et 1,6 (mm), pH a une valeur de 6 : variable de 1 à 11.

***Pour le mélange :***

Concentration initiale  $C_0$  30 (mg/L), Dose de l'adsorbant à une valeur de 0,15 (g/50ml), Temps de contact est 60 (mn), Température 50 (°C), Granulométrie entre 1 et 1,6 (mm), pH a une valeur de 11 : variable de 1 à 11.

**6.2.6. Effet de la température*****Pour le bleu bémacide :***

pH a une valeur de 1,5, Concentration initiale  $C_0$  30 (mg/L), Dose de l'adsorbant à une valeur de 1,5 (g/50ml), Temps de contact est 60 (mn), Granulométrie entre 1 et 1,6 (mm), Température 50 (°C): variable entre 20 et 50 (°C).

***Pour le rouge bémacide :***

pH a une valeur de 6, Concentration initiale  $C_0$  30 (mg/L), Dose de l'adsorbant à une valeur de 1 (g/50ml), Temps de contact est 60 (mn), Granulométrie entre 1 et 1,6 (mm), Température 50 (°C): variable entre 20 et 50 (°C).

***Pour le mélange :***

pH a une valeur de 11, Concentration initiale  $C_0$  30 (mg/L), Dose de l'adsorbant à une valeur de 0,15 (g/50ml), Temps de contact est 60 (mn), Granulométrie entre 1 et 1,6 (mm), Température 50 (°C): variable entre 20 et 50 (°C).

**6.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption**

Afin de décrire les données de la cinétique d'adsorption trouvée expérimentalement quatre modèles ont été vérifiés. Il s'agit du modèle pseudo 1<sup>er</sup> ordre, modèle pseudo 2<sup>ème</sup>-ordre, modèle

d'Elovich, modèle de diffusion. Le choix de ces modèles a été motivé par leur simplicité et du fait qu'ils sont largement utilisés.

### 6.3.1. Modèle pseudo-premier-ordre

Ce modèle est donné par l'expression suivante :

$$dQ_t / d t = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (8)$$

$K_1$  : Constante de la vitesse de la réaction de 1<sup>er</sup> ordre d'adsorption de BM (en ml/min)

$Q_e$  : Quantité du BM adsorbée à l'équilibre (en mg de BM/ g d'adsorbat).

$Q_t$  : Quantité (mg/g) du BM adsorbé à l'instant t.

t: Temps de contact (en min).

Après intégration avec les conditions initiales ( $Q_t = 0$ ,  $t = 0$ ), l'équation devient :

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (9)$$

L'équation linéaire de cette dernière est :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (10)$$

Le tracer de la droite  $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ , permet de déterminer les paramètres  $K_1$  et  $Q_e$  théorique. (Senthilkumaar, 2006).

### 6.3.2. Modèle pseudo-deuxième-ordre

Le modèle est défini par l'équation suivante :

$$dQ_t / dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (11)$$

Après intégration :

$$Q_t = \left( \frac{K_2 \times Q_e^2 \times t}{K_2 \times Q_e \times t + 1} \right) \quad (12)$$

La forme linéaire de cette équation est :

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{K_2} \times Q_e^2 + \frac{1}{Q_e} \times t \quad (13)$$

Dont :

$K_2$  : Est la constante de taux d'adsorption, exprimé en (mg/g.min).

Tracer la droite  $(t/Q)_t=f(t)$  permet de déterminer les paramètres  $k_2$  et  $Q_e$ , qui sont utilisés pour calculer la vitesse initial d'adsorption (mg/g.min) selon l'équation suivante :  $h = k_2 q_e^2$ . (Senthilkumaar, 2006).

### 6.3.3. Modèle d'Elovich

Le modèle est donné par l'expression suivante :

$$dQ_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (14)$$

Avec :

$\alpha$  : le taux initial d'adsorption exprimé en mg/g.min.

$\beta$  : La constante de désorption exprimée en g/mg. (Elle est relié à la surface externe et à l'énergie d'activité de la chimio sorption).t

Pour simplifier l'équation d'Elovich, il est toujours supposé que  $\alpha\beta t \gg 1$ .

L'équation linéaire de ce modèle est donc :

$$Q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln t \quad (15)$$

En traçant la courbe  $Q_t=f(\ln t)$ , on peut déduire la valeur de  $\alpha$  et  $\beta$ .

Ce modèle n'apporte pas des hypothèses évidentes pour le mécanisme de rétention, mais, il est recommandé pour des systèmes hautement hétérogènes (Hamdaoui, 2007).

### 6.3.4. Modèle de diffusion

Ce modèle est la somme des pores de surface de diffusion. On peut le calculer par l'équation suivante :

$$-\log \left[ 1 - \left( \frac{qt}{q_e} \right)^2 \right] = 4\pi^2 D / 2,3d^2 \times t \quad (16)$$

Où :

d: le diamètre moyen des particules (mm).

D : la diffusivité (cm<sup>2</sup>/s).

En traçant (- log (1- (qt/q<sub>e</sub>)<sup>2</sup>)) en fonction du temps (t), D peut être déterminée à partir des données cinétiques d'adsorption. (Weber, 1963).

#### 6.4. Détermination des isothermes de l'adsorption

La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption, est les isothermes d'adsorption qui sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Elles sont obtenues par la représentation graphique de Q<sub>e</sub>=f(C<sub>e</sub>) où Q<sub>e</sub> et C<sub>e</sub> sont respectivement la quantité de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de ce colorant (BB) respectivement.

Pour cela, des essais ont été réalisés de façon identique à celle des essais de la cinétique, en agitant 2 g de la coquille de gland de chêne dans des solutions de BB de concentrations différentes (30, 40, 50 et 100mg/l) pendant 30min à la température ambiante.

##### 6.4.1. Modélisation d'isotherme d'adsorption

La description de l'isotherme de cette adsorption a été réalisée en appliquant les 3 modèles mathématiques suivants : model de Langmuir, Freundlich et celui de Temkin.

###### 6.4.1.1. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir, permet de rendre compte d'isotherme de type L d'adsorption. Ce modèle est très utilisé pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté à la surface d'un adsorbant en monocouche. Il suppose que l'espèce adsorbée est fixé sur un seul site bien défini ; un site ne fixe qu'une seule espèce adsorbée ; l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbés sur des sites voisines (Avom, 2001)

Il est décrit par l'équation de Langmuir (1916) suivante

$$Q_e = (Q_m \times K_L \times C_e) / (1 + K_L \times C_e) \quad (17)$$

Avec :

$Q_e$  : Quantité de bleu de méthylène adsorbé à l'équilibre (mg/g) ;

$Q_m$  : Quantité maximale de colorant adsorbé (mg/g) ;

$C_e$  : Concentration de colorant à l'équilibre (g/L) ;

$K_L$  : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (L/g).

La linéarité de l'équation est :

$$C_e/Q_e = (1/Q_m) \cdot C_e + 1/(K_L \cdot Q_m) \quad (18)$$

Tracer de la courbe  $C_e/q_e=f(C_e)$ , donne une droite dans la pente correspond à  $1/Q_m$  et l'ordonnée à l'origine  $1/(K_L \cdot Q_m)$ .

#### 6.4.1.2. Modèle de Freundlich

Le modèle suppose que la surface de l'adsorption est hétérogène, et la distribution des sites actifs en fonction des énergies d'adsorption est exponentielle. Ce modèle n'admet pas l'existence d'une capacité maximale d'adsorption, et ne tient pas en compte de l'interaction adsorbat-adsorbat, ce qui exprime l'adsorption en multicouche (Demirabas, 2002). Le modèle est donné par l'équation suivante

$$Q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (19)$$

La forme logarithmique de l'équation est:

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (20)$$

$K_f$  : Paramètre relatif à la capacité d'adsorption ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ), qui représente la quantité des molécules adsorbées par unité de masse à l'équilibre ;  $1/n$  : Paramètre relatif à la distribution des énergies d'adsorption (sans unité). Où une mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface.

Si  $1/n = 1$ , la partition entre les deux phases est indépendante de la concentration et si  $1/n < 1$  (le plus courant), l'isotherme correspond à un type-L (isotherme de Langmuir), tandis que si  $1/n > 1$ , cela révèle de fortes interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat.

#### 6.4.1.3. Modèle de Temkin

Il suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich) mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement (Limousin, 2007 et Gimbert, 2008).

L'équation de ce modèle est donnée par :

$$Q_e = (RT/bt) \ln A_t + (RT/bt) \ln C_e \quad (21)$$

On pose que  $B = RT/bt$ , l'équation (14) devient :

$$Q_e = B \ln A_t + B \ln C_e \quad (22)$$

Avec :

$A_t$  : Constante de l'équilibre d'isotherme exprimé en (L/g) ;

$bt$  : Constante d'isotherme de Temkin ;

$R$  : Constante de gaz parfait ( $= 8.314 \text{ J/mol/K}$ ) ;

$T$  : Température en kelvin ( $= 273 + C^\circ$ ) ;

$B$  : Constante relative à l'adsorption (J/mol) ;

Ces paramètres ( $A_t$ ,  $B$  et  $bt$ ) sont déterminés à partir de la droite  $Q_e = f(\ln C_e)$ .

### 6.5. Vérification de l'adéquation des modèles

L'adéquation des modèles aux résultats expérimentaux de la cinétique ou de l'isotherme d'adsorption est vérifiée dans un premier temps par le biais du coefficient de détermination ( $R^2$ ) relatif à l'équation linéaire du modèle, puis par l'erreur de la racine des moyennes carrées (RMSE). Le modèle ayant ( $R^2$ ) le plus élevé et les plus faibles erreurs, étant le plus adéquat. Le coefficient  $R^2$  est donné directement par Excel 2010, alors que RMSE est calculée selon la formule suivante (23) :

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (q_{exp} - q_{cal})^2} \quad (23)$$

Où :

$Q_{exp}$  : quantité adsorbée (mg/g) obtenue expérimentalement ;

$Q_{cal}$  : quantité adsorbée (mg/g) trouvé en utilisant le modèle.

### 6.6. Analyses statistiques des données

Les analyses statistiques descriptives ont été effectuées en utilisant le Microsoft Excel 2010. La signification de la différence entre les moyennes a été évaluée par analyse de la variance (ANOVA) selon le test de Tukey (HSD) à un niveau de probabilité de  $p < 0,05$  au moyen du logiciel XL-STAT-2009. Les résultats sont présentés comme étant la moyenne de trois essais.

## 1. Introduction

Pour rappel, le présent travail consiste essentiellement en la valorisation des péricarpes de glands de chêne vert (*quercus ilex*) comme bioadsorbant des polluants organiques tels que les colorants, notamment ceux qui sont utilisés en industrie textile à l'image du bleu et du rouge bémacide. Comme il vise à étudier le comportement de ces adsorbats dans un milieu plus complexe (eaux usées p.ex.) lorsqu'ils sont mélangés en un mélange équimassique.

## 2. Caractérisation physicochimique de l'adsorbant

Le tableau 1 regroupe quelques propriétés physicochimiques des PGC brute.

**Tableau 1:** Quelques propriétés physicochimiques des PGC brute.

Paramètre	Moyenne	Ecart-type
Densité apparente (kg/m <sup>3</sup> )	0,5556	1,230
Densité réelle (kg/m <sup>3</sup> )	0,3863	1,578
Porosité (%)	30,471	0,383
Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	1,29	-
Diamètre moyen des pores (°A)	35,73	-
volume de pore (cm <sup>3</sup> /g)	1,528×10 <sup>-4</sup>	-
Taux de cendres (g/100g, ms)	0,412	0,0112
Taux de matières organiques (g/100g, ms)	99,588	0,011

### 2.1. Densités et porosité des PGC

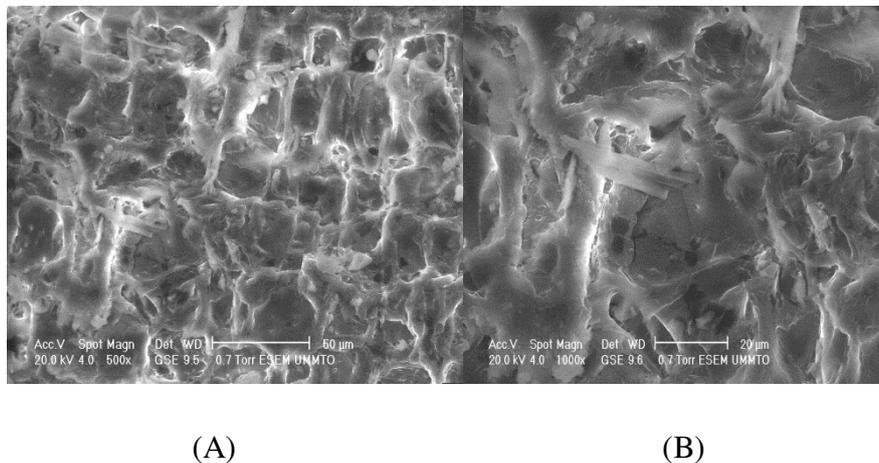
La densité et la porosité sont des propriétés physiques qui peuvent trouver leur importance dans le conditionnement, le stockage et l'aération (séchage) des produits. La densité apparente et la porosité peuvent être affectées par la taille et la forme des particules d'une masse quand elle est réduite en particules de petite taille. Les péricarpes de glands de chêne analysés dans notre étude et dont la taille est comprise entre 0,63mm et 1,8mm ont une densité apparente et densité réelle voisinant respectivement 0,6kg/m<sup>3</sup> et 0,4 kg/m<sup>3</sup>, ce qui donne par conséquent un taux de porosité de 30%. Ceci signifie que 30% de la masse apparente de PGC est sous forme de vide enter-particules.

## 2.2. Analyse par BET

La surface spécifique de notre adsorbant (PGC) a été déterminée par la méthode BET multipoint. Cette dernière a donné une valeur de  $1,29 \text{ m}^2/\text{g}$  pour la surface spécifique,  $35,73 \text{ \AA}^\circ$  pour le diamètre moyen des pores et  $1,528 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$  pour le volume des pores. Ces valeurs semblent supérieures à celles rapportées par (Ahmady et al.2008), et qui correspondent, respectivement à la caractérisation des adsorbants préparés à base de l'Undaria Pinnatifida, pour les premiers auteurs et de la coquille d'arachide, pour les derniers.

## 2.3. Analyse de la porosité par le MEB

La figure 1, révèle que les péricarpes de glands de chêne est une matière naturellement poreuse. Ceci fait que cette matière ait une certaine aptitude de biosorption. La porosité, faut-il le noter, permet d'augmenter la surface spécifique de l'adsorbant et en conséquence le nombre de sites actifs sur lesquels peuvent se fixer les molécules tels que le BM, ce qui permet d'accroître la capacité d'adsorption.



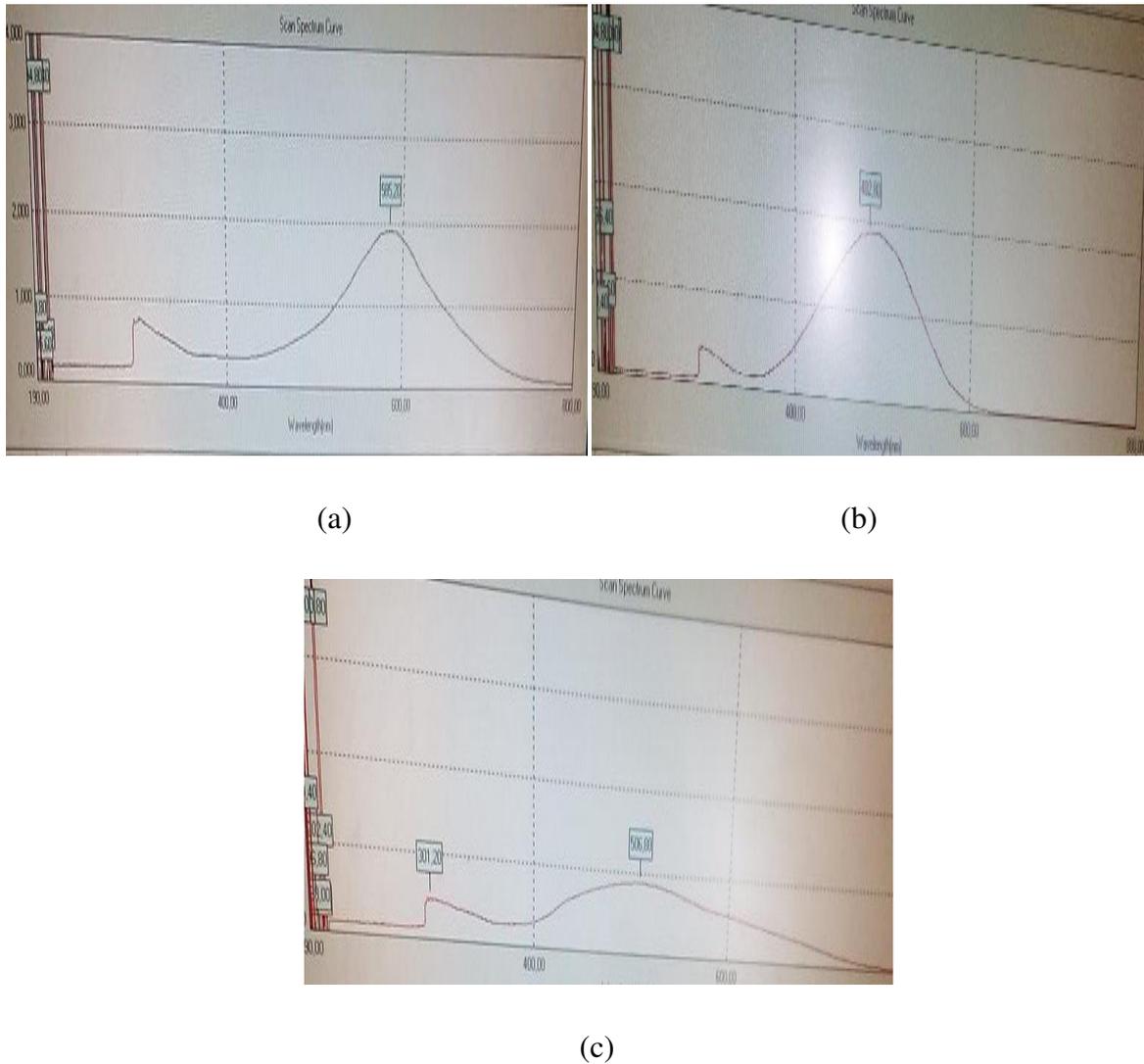
**Figure 1 :** Micrographie de la structure des péricarpes de glands de chêne vert (A : grossissement 500X, B : grossissement 1000X).

## 3. Etude l'adsorption

### 3.1. Etude spectrale des adsorbats

L'étude spectrale comporte la détermination des longueurs d'ondes d'absorbance maximale caractéristique à chaque adsorbat (bleu bemacide, rouge bemacide et leur mélange), d'une part, et la préparation des courbes d'étalonnage employés dans l'évaluation de la

capacité d'adsorption, d'autre part. Les résultats correspondant sont présentés à la figure 2 et aux tableaux 2



**Figure 2:** Détermination spectrale des longueurs d'ondes caractéristiques aux adsorbats utilisés. (a : bleu bemacide, b : rouge bemacide, c : le mélange).

**Tableau 2 :** Longueurs d'ondes ( $\lambda_{max}$ ) caractéristiques aux adsorbats utilisés.

Adsorbat	Concentration (mg/L)	Absorbance max	$\lambda_{max}$ (nm)
Bleu bemacide (BB)	50	1,922	585,2
Rouge bemacide (RB)	50	1,894	482,80
Mélange équimassique (M) : Bleu bemacide +Rouge bemacide	50	0,890	506,8

Comme le montre le tableau 2, l'absorbance de la lumière par les colorants est maximale à des longueurs d'ondes de 585,2 nm, 482,80 nm et 506,8 nm et qui correspondent, respectivement au bleu bemacide, rouge bemacide et leur mélange.

**Tableau 3 :** Equations des courbes d'étalonnage des différents adsorbats utilisées

Adsorbat	Equation	R <sup>2</sup>
Bleu bemacide	$A = 0,0362 C - 0,0376$	R <sup>2</sup> = 0,9964
Rouge bemacide	$A = 0,0305 C - 0,0627$	R <sup>2</sup> = 0,9993
Mélange équimassique de Bleu et Rouge bemacide	$A=0,0181C-0,0208$	R <sup>2</sup> = 0,9979

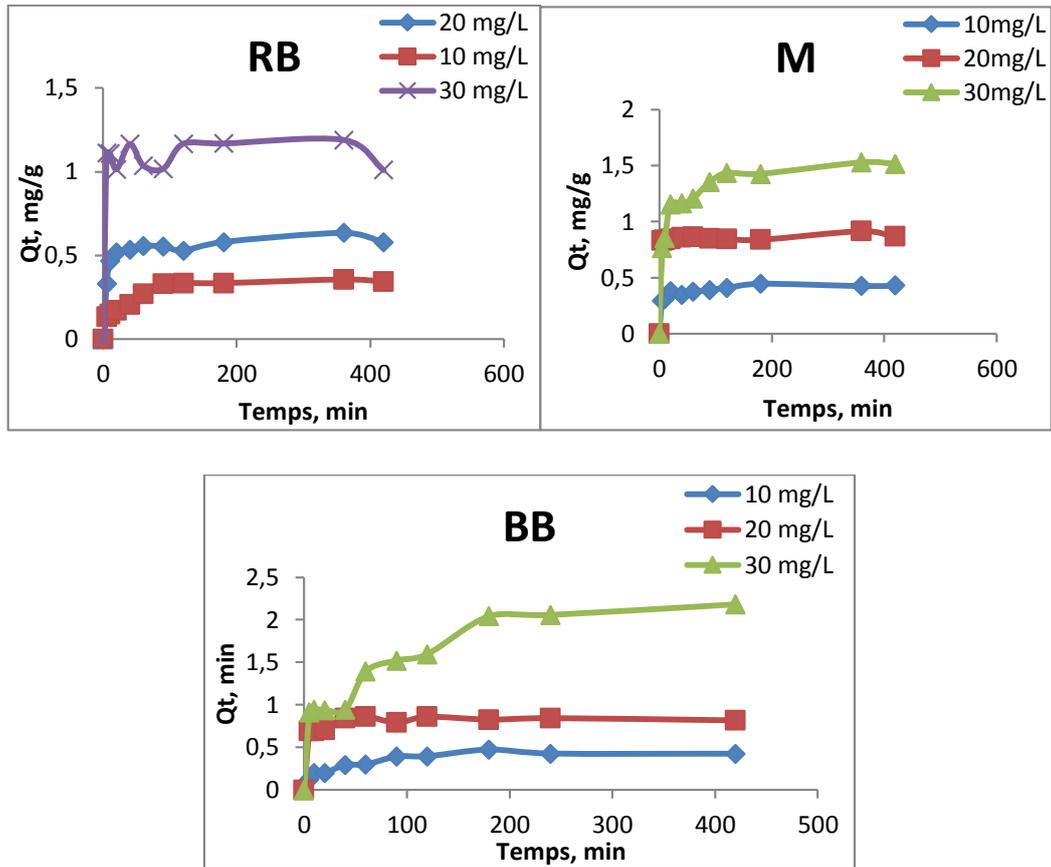
A : absorbance à  $\lambda_{max}$  ; C : concentration en adsorbat ; R<sup>2</sup> : coefficient de corrélation.

### 3.2. Effet des paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption

Pour rappel, l'effet des paramètres suivant sur la capacité d'adsorption est déterminé : la concentration initiale de l'adsorbat, le temps de contact, la température, le pH, la dose de l'adsorbant et la taille des particules.

#### 3.2.1. Effet de la concentration initiale et du temps de contact

La Figure 3 présente les effets du temps de contact et de la concentration initiale des adsorbats sur la capacité d'adsorption des différents colorants par les péricarpes de glands de chêne.

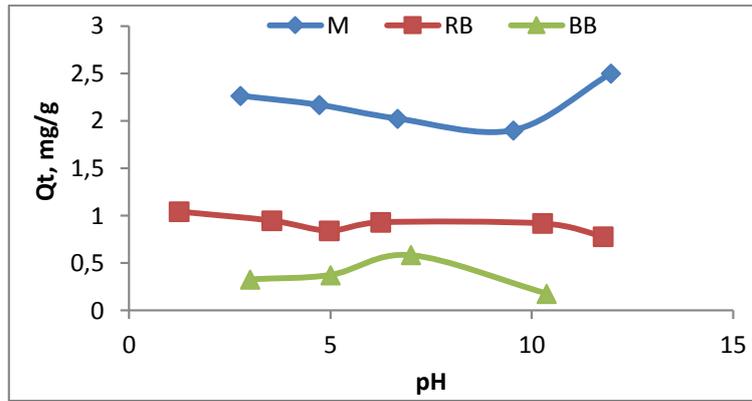


**Figure 3 :** Cinétique d’adsorption du bleu bémacide (BB), rouge bémacide (RB) et leur mélange (M) par les péricarpes de glands de chêne vert (*quercus ilex*).

D’autre part, il est clair de constater que plus la concentration en colorant s’accroît, plus la capacité maximale de l’adsorption augmente. De ce fait, la valeur de 30 mg/L s’avère la concentration optimale pour l’adsorption des trois types de colorants.

### 3.2.2. Effet du pH

Les résultats de l’effet du pH sur la capacité d’adsorption des différents colorants par les péricarpes de glands de chêne vert (*quercus ilex*) sont illustrés par la figure 4.

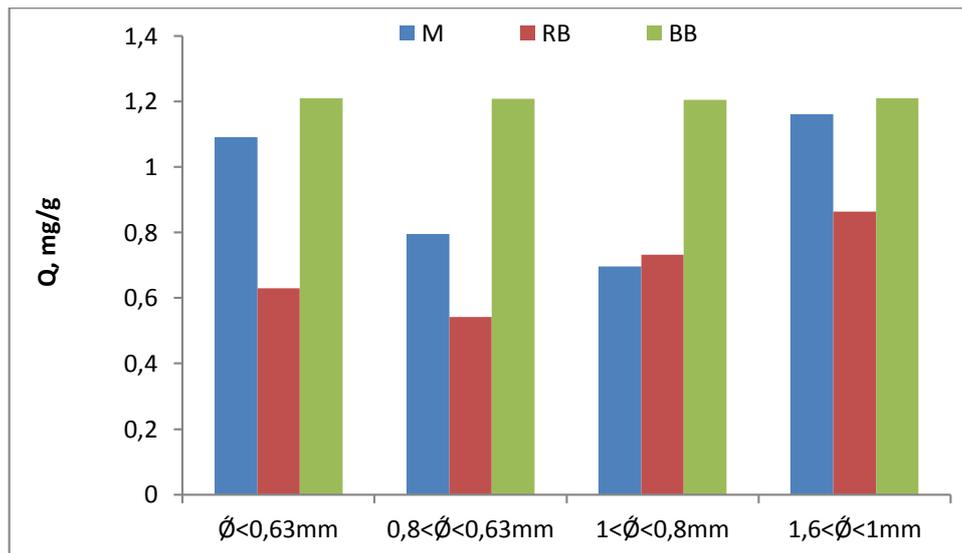


**Figure 4:** Effet du pH sur la capacité d'adsorption des différents colorants.

D'après la Figure 4 le pH affecte différemment la capacité d'adsorption des différents colorants, de ce fait, les valeurs optimale du pH à l'adsorption sont 1,5, 6 et 11 pour respectivement le bleu bemacide, le rouge bemacide et leur mélange.

### 3.2.3. Effet de la granulométrie

L'effet de la taille des particules de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption des différents colorants est montré par la figure 5.

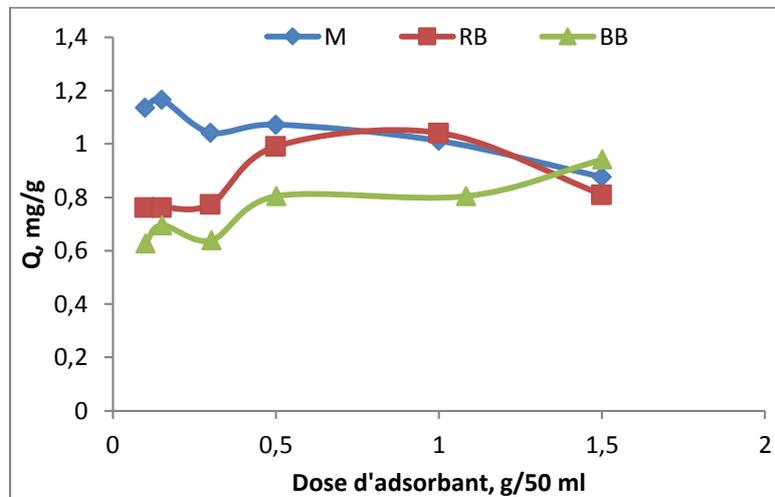


**Figure 5:** Effet de la granulométrie de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption des différents colorants.

D'après la figure 5, la capacité d'adsorption des colorants est clairement influencée par la taille des particules de l'adsorbant. De ce fait, le maximum d'adsorption s'avère celle qui correspond à la taille comprise entre 1 et 1,6mm.

### 3.2.4. Effet de la dose de l'adsorbant

La figure 6, montre l'effet de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption des différents colorants.

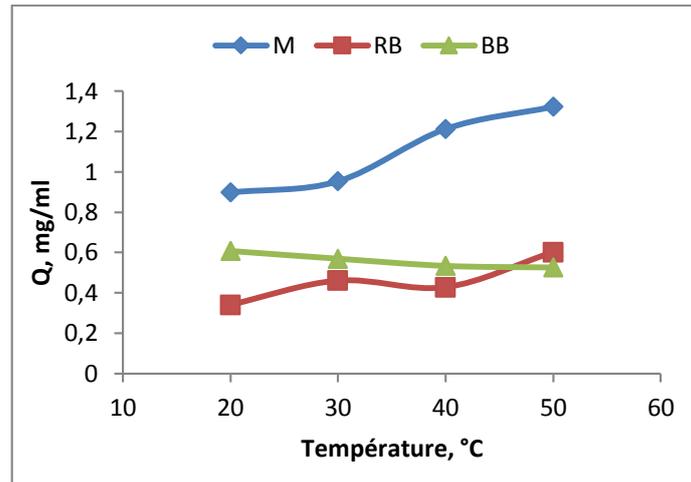


**Figure 6:** Effet de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption des différents colorants.

Comme le montre la figure 6, la quantité adsorbée varie en fonction de la dose de l'adsorbant, mais aussi en fonction de la nature de l'adsorbant. En effet, la quantité maximale fixée par les péricarpes est atteinte pour les valeurs 1,5 g/50 ml pour le bleu bemacide, 1 g/50ml pour le rouge bemacide et 0,15 g/50 ml pour leur mélange.

### 3.2.5. Effet de la température

La figure 7, illustre l'effet de la température du milieu sur la capacité d'adsorption des différents colorants.

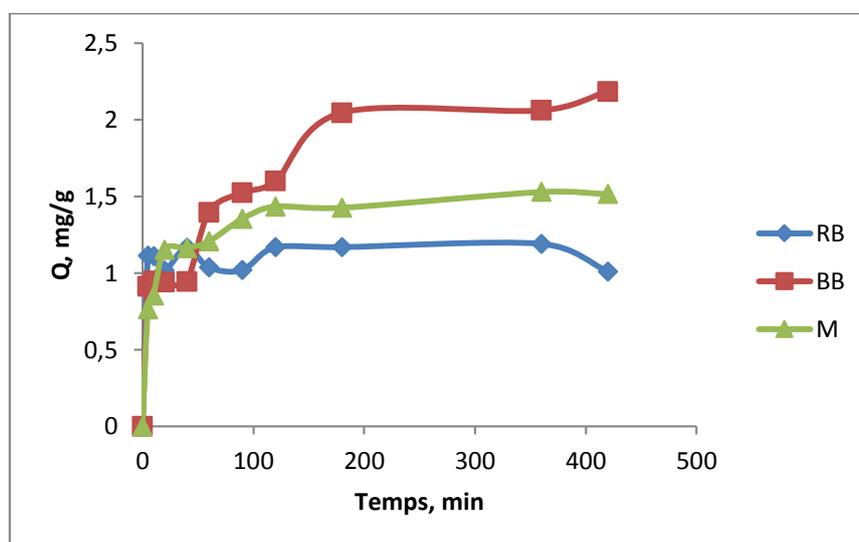


**Figure 7:** Effet de la température sur la capacité d'adsorption des différents colorants.

Selon la figure 7, un effet négligeable est observé de la température sur la capacité d'adsorption des deux colorants bleu et rouge bemacide, tandis que ce paramètre semble avoir un effet significatif sur le mélange : la quantité adsorbée de ce dernier a significativement augmenté en fonction de la température. La valeur maximale adsorbée pour le mélange est observé pour une température de 50°C. La température est donc un facteur nécessaire afin d'améliorer le processus de fixation du mélange.

### 3.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

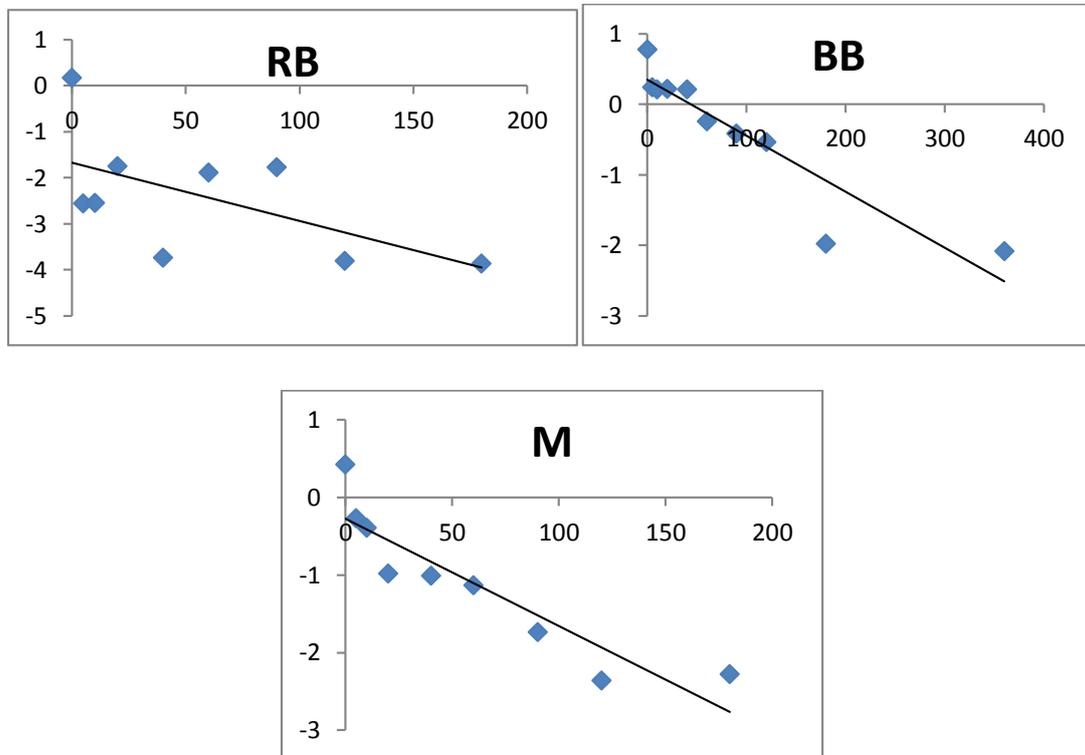
Pour la modélisation, la cinétique d'adsorption a été retracée pour les concentrations initiales optimales comme la montre la Figure 8.



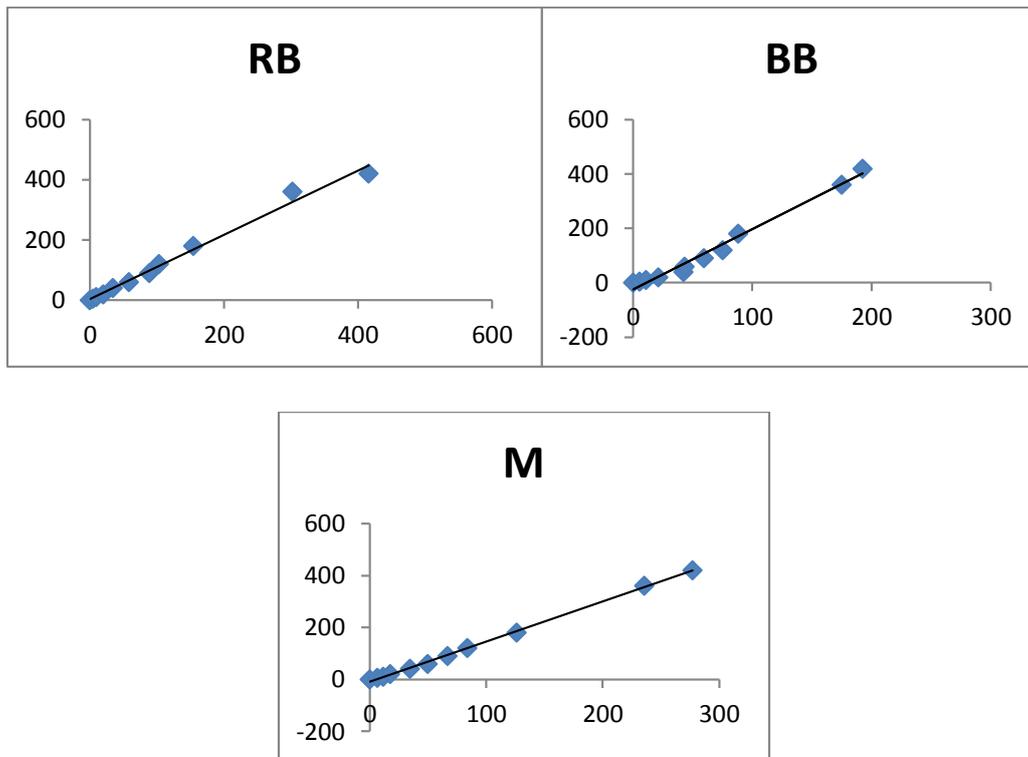
**Figure 8:** Cinétique d'adsorption du rouge bemacide (RB), bleu bemacide (BB) et leur mélange (M) par les péricarpes de glands de chêne vert (quercus ilex).

Les données des cinétiques expérimentales obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais des équations linéaires des cinq modèles décrites dans le chapitre précédent. Il s'agit, rappelons-nous du modèle pseudo-premier-ordre, pseudo-deuxième-ordre, modèle d'Elovich et modèle de diffusion.

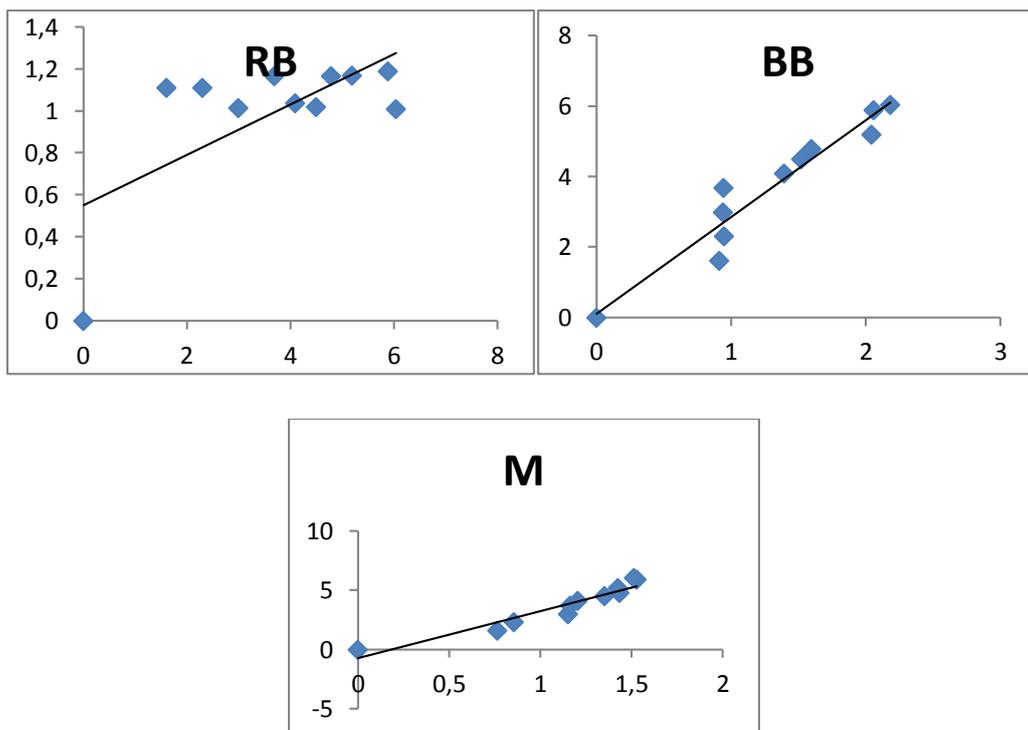
La linéarisation des équations (1, 2 et 3) exprimées graphiquement (Figures 9) permettant de déterminer les constantes caractéristiques des différents modèles.



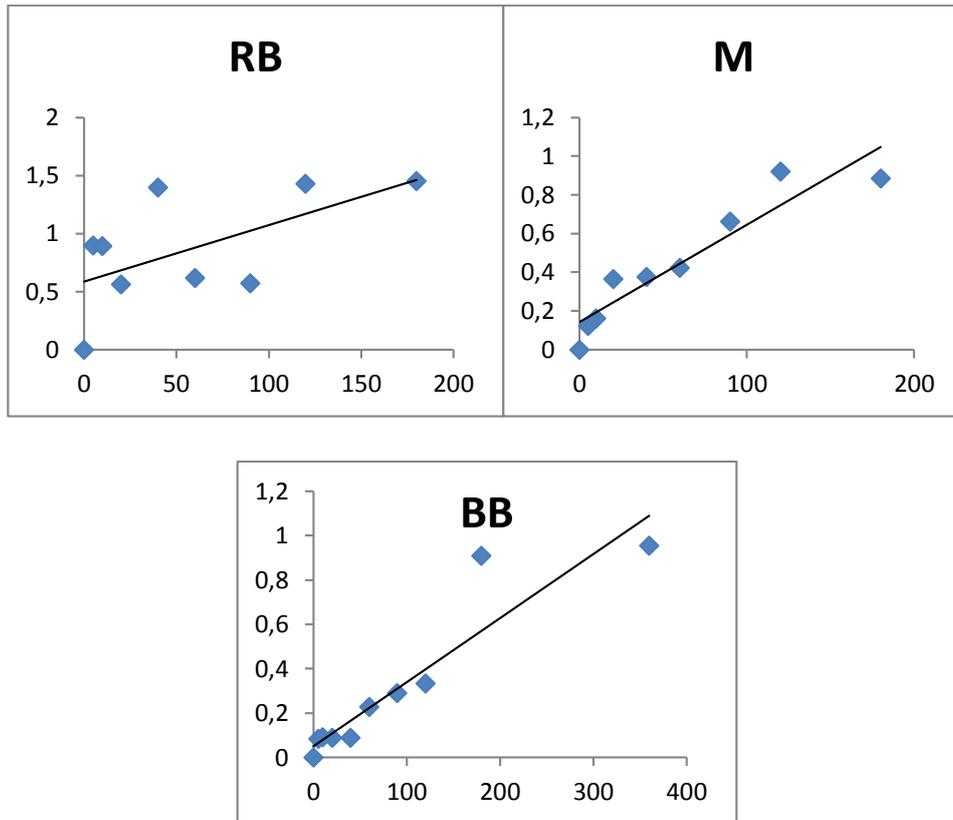
**Figure 9:** Modélisation de la cinétique d'adsorption en utilisant le modèle pseudo-première-ordre à différentes températures.



**Figure 10:** Modélisation de la cinétique d'adsorption en utilisant le modèle pseudo-deuxième ordre.



**Figure 11:** Modélisation de la cinétique d'adsorption en utilisant le modèle d'Elovich.



**Figure 12:** Modélisation de la cinétique d’adsorption en utilisant le modèle de diffusion.

Les constantes caractéristiques des différents modèles sont déterminées et rassemblées dans le Tableau 4 qui regroupe également quelques paramètres statistiques utilisés pour la vérification de l’adéquation des modèles.

**Tableau 4 :** Paramètres cinétiques et statistiques relatifs aux différents modèles, cas d’adsorption du bleu bémacide.

	P-1er- Ordre		P-2ème - Ordre		Elovich		Diffusion
	K1 (ml/min)	Qe (mg/g)	K2 (mg/g.min)	Qe (mg/g)	$\alpha$ (mg/g.min)	$\beta$ (g/mg)	D (cm <sup>2</sup> /s)
	0,0079	1,4124	0,0183	0,4516	2,8523	0,3642	0,0583
R <sup>2</sup>	0,852		0,9849		0,9224		0,8641
RMSE	-		0.8625		-		-

**Tableau 5:** Paramètres cinétiques et statistiques relatifs aux différents modèles, cas d'adsorption du rouge bemacide.

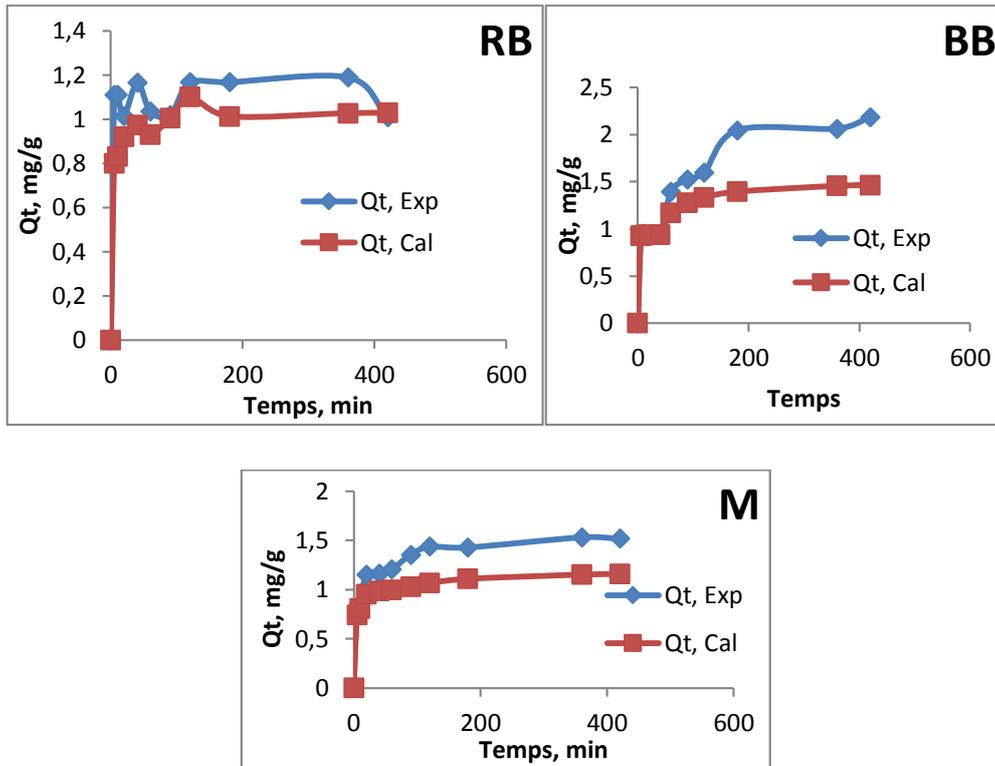
	P-1er- Ordre		P-2ème - Ordre		Elovich		Diffusion
	K1 (ml/min)	Qe (mg/g)	K2 (mg/g.min)	Qe (mg/g)	$\alpha$ (mg/g.min)	$\beta$ (g/mg)	D (cm <sup>2</sup> /s)
	0,3549	1,2411	0,2938	0,9343	11,7294	8,3194	0,0583
R <sup>2</sup>	0,5514		0,9896		0,4402		0,366
RMSE	-		0.4327		-		-

**Tableau 6:** Paramètres cinétiques et statistiques relatifs aux différents modèles, cas d'adsorption du mélange de bleu et rouge bemacide.

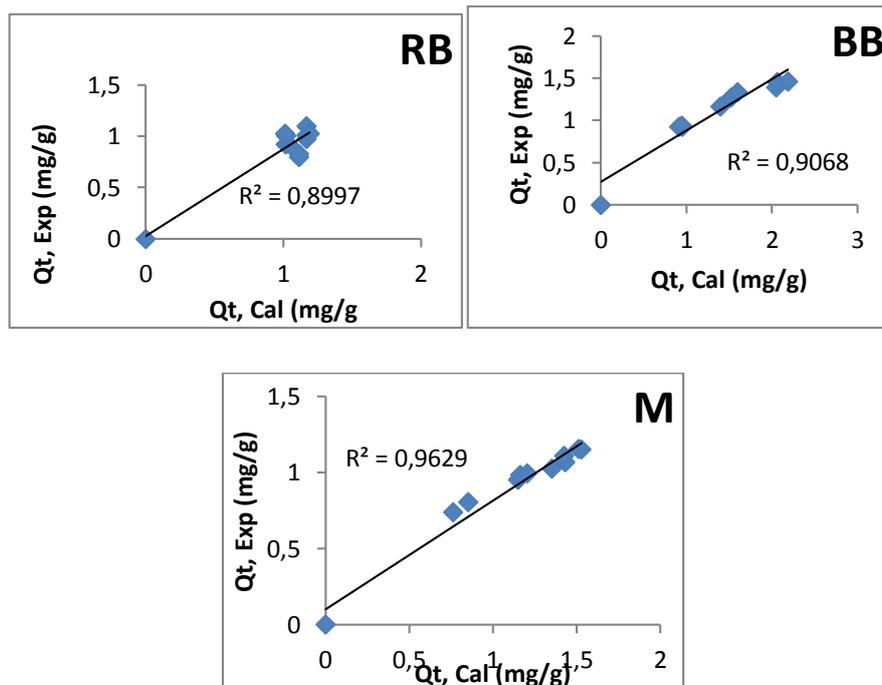
	P-1er- Ordre		P-2ème - Ordre		Elovich		Diffusion
	K1 (ml/min)	Qe (mg/g)	K2 (mg/g.min)	Qe (mg/g)	$\alpha$ (mg/g.min)	$\beta$ (g/mg)	D (cm <sup>2</sup> /s)
	0,0138	1,3153	0,0468	0,6475	4,7870	0,2517	0,0583
R <sup>2</sup>	0,8298		0,9988		0,9173		0,8828
RMSE	-		0.7632		-		-

Selon les Tableaux 4, 5 et 6, les résultats expérimentaux sont bien décrits par le modèle pseudo-deuxième-ordre vu les valeurs très élevées du coefficient de détermination ( $R^2 > 0,98$ ) relatif aux droites décrites par les équations linéaires des différents modèles. Ceci est constaté aussi bien pour le bleu et le rouge bemacide que pour leur mélange. Cette constatation est confirmée par les faibles valeurs des erreurs relatives (RMSE).

La Figure 13, présente les courbes de la cinétique décrites par le modèle adéquat comparées à celles tracées au moyen des valeurs expérimentales. Il s'ensuit que les deux courbes obtenues, pour chaque colorant, se superposent presque l'une sur l'autre. Cela est confirmé par la bonne corrélation ( $R^2 > 0,89$ ) entre ces deux paramètres (Figures 13).



**Figure 13:** Comparaison des cinétiques expérimentale et prédites par le modèle pseudo-second ordre.



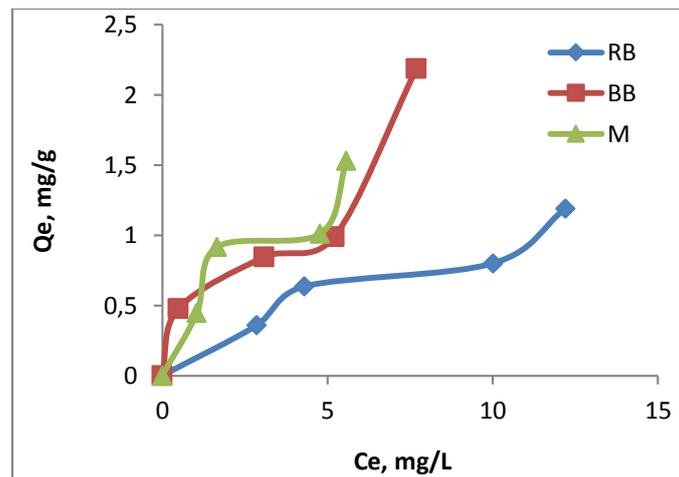
**Figure 14:** Corrélation entre les donnée expérimentales et celles calculées par le modèle pseudo-deuxième-ordre.

Par ailleurs, les valeurs des quantités d'équilibre ( $Q_e$ ,  $t_h$ ) trouvées par le modèle pseudo-deuxième-ordre (Tableaux 4 - 6) se trouvent très proches de celles déterminées expérimentalement ( $Q_e$ ,  $e_x$ ). Ceci confirme également l'adéquation du modèle.

#### 4. Détermination de l'isotherme d'adsorption

##### 4.1. Adsorption à l'équilibre

La figure 15 montre l'évolution des concentrations des différents colorants en fonction de leurs quantités adsorbées par la matière à l'équilibre.

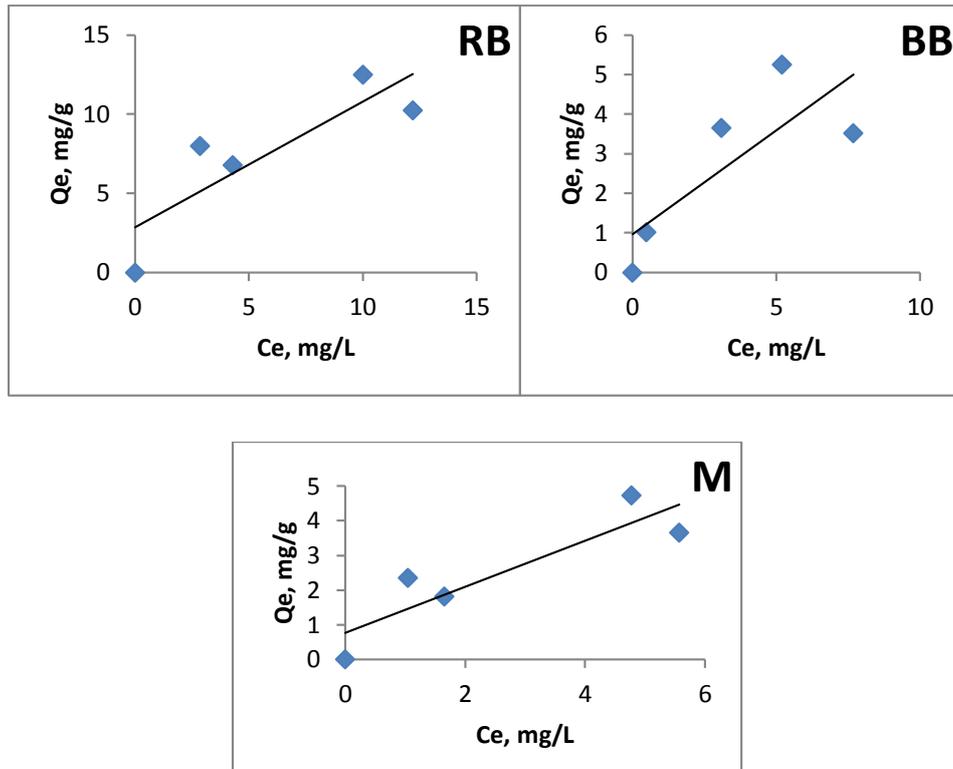


**Figure 15:** Adsorption à l'équilibre du rouge bémacide (RB), bleu bémacide (BB) et leur mélange (M) par les péricarpes de glands de chêne vert (*quercus ilex*).

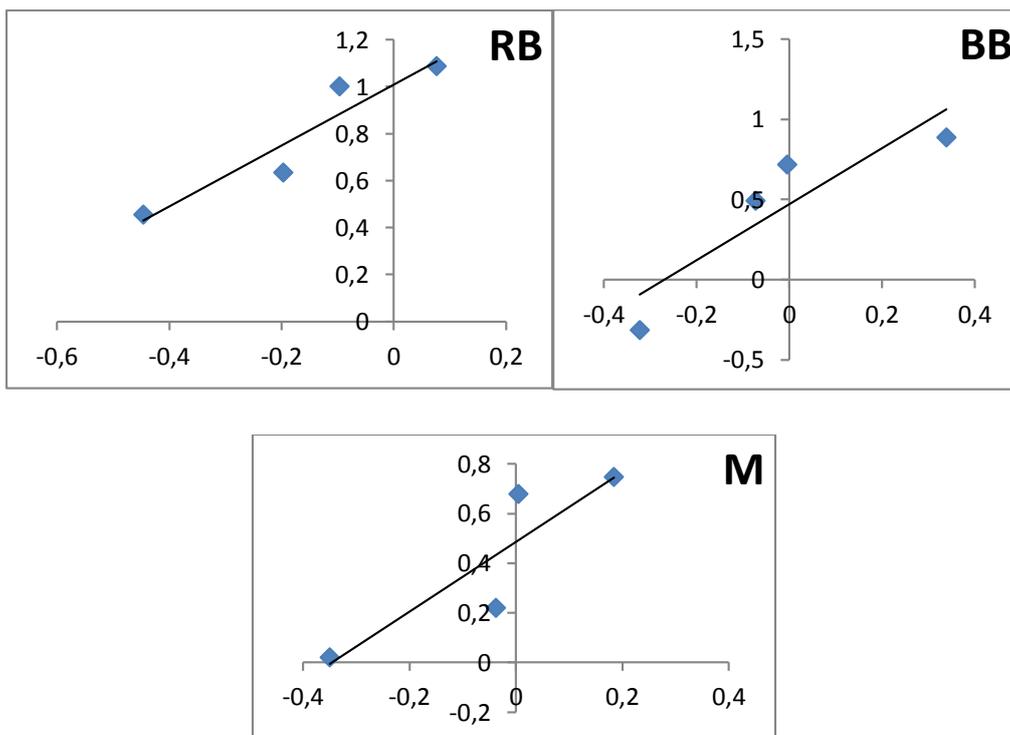
##### 4.2. Détermination de l'isotherme d'adsorption

Pour rappel, la description de l'isotherme de l'adsorption a été réalisée en appliquant 3 modèles mathématiques classiques : modèle de Langmuir, Freundlich et celui de Temkin.

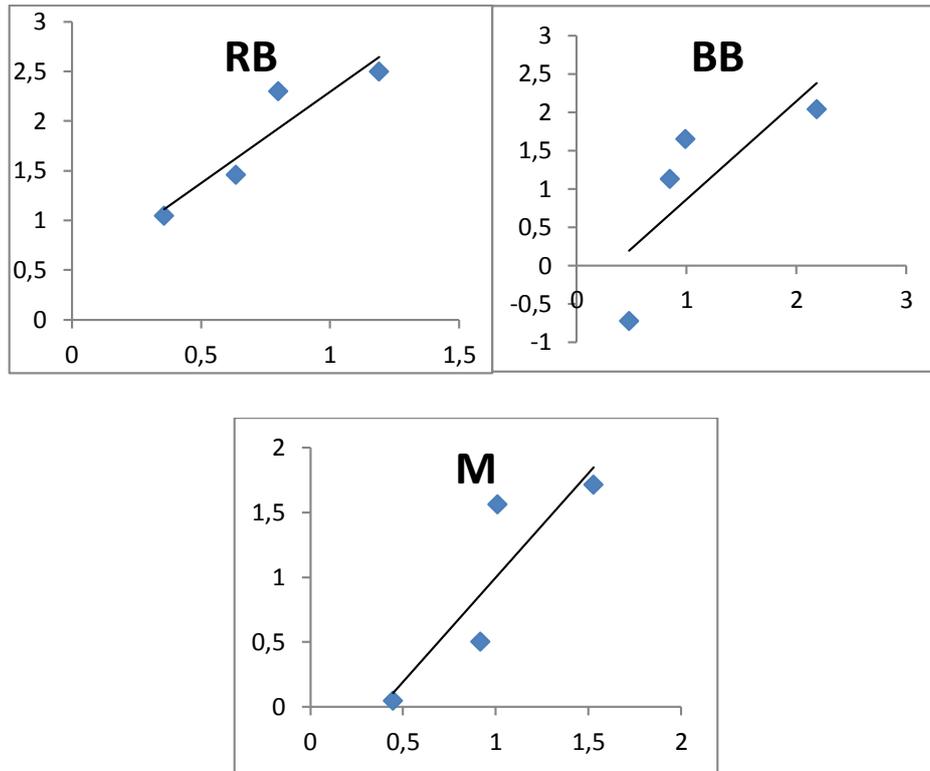
Les Figures 16, 17 et 18 montrent la modélisation par ces différents modèles.



**Figure 16:** Modélisation de l'adsorption des différents colorants à l'équilibre en utilisant le modèle de Langmuir.



**Figure 17:** Modélisation de l'adsorption des différents colorants à l'équilibre en utilisant le modèle de Freundlich.



**Figure 18:** Modélisation de l’adsorption des différents colorants à l’équilibre en utilisant le modèle de Temkin.

Le Tableau 7, regroupe les constantes caractéristiques des différents modèles. Il regroupe également quelques paramètres statistiques utilisés pour la vérification de l’adéquation des modèles aux données expérimentales.

**Tableau 7 :** Constantes caractéristiques des différents modèles. Cas d’adsorption de rouge bémacide.

	Langmuir		Freundlich		Temkin	
	Qm (mg/g)	KL (L/g)	Kf (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	n	At (L/g)	B (J/mol)
	1,261	2,257	1,511	0,513	2,315	1,839
R <sup>2</sup>	0,7238		0,8916		0,8639	
RMSE	0,566		1,941		3,528	

**Tableau 8:** Constantes caractéristiques des différents modèles. Cas d'adsorption de bleu bemacide.

	Langmuir		Freundlich		Temkin	
	Qm (mg/g)	KL (L/g)	Kf (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	N	At (L/g)	B (J/mol)
	1,904	0,504	2,956	0,573	1,697	1,278
R <sup>2</sup>	0,6304		0,803		0,5968	
RMSE	0,486		6,683		3,528	

**Tableau 9:** Constantes caractéristiques des différents modèles. Cas d'adsorption de mélange de bleu et de rouge bemacide.

	Langmuir		Freundlich		Temkin	
	Qm (mg/g)	KL (L/g)	Kf (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	n	At (L/g)	B (J/mol)
	1,511	0,513	3,061	0,712	2,679	1,6095
R <sup>2</sup>	0,7955		0,7827		0,772	
RMSE	0,275		2,459		3,528	

Comme montré aux tableaux 7 et selon le coefficient de corrélation (R<sup>2</sup>), le modèle de Freundlich est le plus adéquat aux données expérimentales relatives à l'équilibre d'adsorption du bleu et du rouge bemacide, tandis que l'adsorption à l'équilibre du mélange de ces deux colorant est bien décrite par le modèle de Langmuir, vu la valeur élevée du coefficient de corrélation (R<sup>2</sup> ≅ 0,8) et la faible valeur de l'erreur relative (RMSE = 0,275).

La présente étude a pour but essentiel la valorisation des péricarpes de glands de chêne vert (*Quercus ilex*) en tant que biosorbant des polluants organiques tels que les colorants, notamment le bleu et le rouge bémacide, utilisés fréquemment en industrie textile. Comme elle consiste à étudier le comportement d'adsorption de ces adsorbats dans un milieu plus complexe en les mélangeant en forme équimassique.

A l'issue de cette étude on peut conclure que :

Il est possible d'utiliser les péricarpes de glands de chêne vert comme biosorbant du bleu bémacide, du rouge bémacide et de leur mélange en une forme équimassique.

L'étude paramétrique a révélé que les paramètres testés exercent des effets différents sur la quantité adsorbée de chaque colorant dont l'optimal a été observée pour un pH 1,5, une température de 50 (°C), une concentration initiale de 30 (mg/l), une dose d'adsorbant de 1,5 (g/50ml), pour le bleu bémacide (BB), un pH 6, une température de 50 (°C), une concentration initiale de 30 (mg/l), une dose d'adsorbant de 1 (g/50ml), pour le rouge bémacide, et un pH 11, une température de 50 (°C), une concentration initiale de 30 (mg/l), une dose d'adsorbant de 0,15 (g/50ml) pour le mélange.

L'étude de la cinétique a révélé que cette dernière est bien décrite par le modèle pseudo-second ordre, et ce aussi bien pour le bleu et le rouge bémacide que pour leur mélange.

L'isotherme de Freundlich semble le plus adéquat à décrire les données expérimentales de l'adsorption du bleu et du rouge bémacide à l'équilibre, tandis que l'adsorption d'équilibre de leur mélange est mieux décrite par le modèle de Langmuir. Ceci signifie que la biosorption du bleu et du rouge bémacide se fait en monocouche, alors que leur mélange en forme équimassique se fait en multicouche.

Comme perspectives, nous jugeons intéressant que cette étude soit complétée et approfondie notamment par:

- Un essai portant sur l'utilisation de péricarpes en adsorption continue.
- Procéder à l'optimisation du processus d'adsorption au moyen des plans d'expérience qui tiennent en compte de l'effet de l'ensemble de paramètres mis en jeu lors de l'application de l'adsorption.
- Elargir le spectre de l'adsorption sur d'autres colorants et étudier le comportement d'adsorption de leurs mélanges possibles.

- Ahmady., Al. (2008).** Journal of agricultural research vol 6 (3). 594-607p.
- Avom J., Ketcha Mbadcam J., Matip M., Germain P. (2001).** African journal of science and technology. 1-7 p.
- Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. (1988).** Active Carbon, New York.
- Barka N. (2008).** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, thèse doctorat, faculté des sciences Agadir.
- Bekouche S. (2003).** étude de l'adsorption du phénol sur le TiO<sub>2</sub>, université de Mentouri, Costantine, thèse Magister.
- Bellir K. (2002).** caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, université Mentouri Costantine , thèse Magister.
- Benamraoui F. (2014).** Élimination des colorants cationique par des charbons actives synthèses à partir des résidus de l'agriculture, thèse Magister.
- Berrichi M. (2011).** Détermination des aptitudes technologiques du bois de *Quercus rotundifolia* lamk. et possibilités de valorisation. *Thèse Doct. État. Sci. Foresterie*, Univ. Tlemcen Algérie, 149 p.
- Bois L., Ribes A., Petit Ramel M., Grenier-Loustalot M., Chem . (2003).** 263-273 p.
- Bonfils P., Horisberger D., Ulber M. (2005).** Promotion du chêne. Stratégie de conservation d'un patrimoine naturel et culturel en Suisse. Ed: pro-Quercus; *Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (OFEP)*, Berne. 102 p.
- Bouaziz A. (2009).** biosorption du nickel par biomasse pleurotusmutilus, école nationale polytechnique.
- Bouchemal F., Achour. S. (2007).** Essai d'adsorption de la Tyrosine sur charbon active en poudre et en grain, laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface. Laryss Journal n°6, 81-89 p.
- Boudy P. (1955).** Economie forestière Nord Africaine, description forestière de l'Algérie et de la Tunisie, T. IV: 483 p. *Larose Edit., Paris.*

**Bouziane N. (2007).** Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et la charbon active en poudre, thèse Magister.

**Calvet L., Terce M., Arivieu J.C., (1980).** Ann. Agron 31. 385-427 p.

**Colmbani-Bosinco.S. (1997).** élimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption-réduction sur biomatériaux. Application au traitement des eux, thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour.

**Demirabas A., Sari A., Isildak O. (2002).** J. Hazardous Materials. 226-231p.

**Elkasimi M., Meziane D., Abdourndasse S., Azizi H. (1998).** Élimination des colorants de l'industrie de textile par le charbon de bois. Proceeding de la 2<sup>ème</sup> conférence Maghrébine de génie de procédé, 555-558 p.

**ElM'rabet M. (2002).** Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos. Par les complexes argilo-humiques et par les sols et la biodégradation du carbonfuran, thèse d'état, Aguadir.

**Ferka Zazou N. (2006).** Impact de l'occupation spacio-temporelle des espaces sur la conservation de l'écosystème forestier. Cas de la commune de Tessala, Wilaya de Sidi BelAbbes, Algerie. *Thèse. Magister en Foresterie.* Univ. Tlemcen 164 p.

**Ferro-Garcia, Rivera-Utrilla j., Bantista-TelledI., Moreno-Castilla A.C. (1998) :** Langmuir 14. 1880-1886 p.

**Galaup. S., Baudoin C (1996).** «*Droit et politiques des déchets industriels*». Déchets Sciences & Techniques, 1, 4-7 p.

**Gimbert F., Crini N.M., Renaut F., Badot P.M., Crini G. (2008).** Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system:Error analysis, Journal of Hazardous Materials.

**Hamdaoui O., Naffrerechoux E. (2007).** Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters", Hazardous Materials, **147**, 381-394 p.

**Kennedy L.J., Vijaya J.J., Ayalvizhi K., Sekaran G. (2007).** Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process, Chemical Engineering Journal, **132**, 279-287 p.

**Letreuch-Belarouci N. (1995).** Réflexion autour du développement forestier : les zones potentielles de productions. Les objectifs. *OPU*. Alger 69 p.

**Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M., (2007).** "Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement", - *Applied Geochemistry*, **22**, 249-275 p.

**Malik R., Ramteke., Wate S.R. (2007).** Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, **27**, 1129-1138 p.

**Messaoudene M. (1996).** Chêne zéen et chêne afares. *La forêt algérienne (N°1 fév.-mars)*, *INRF, Bainem*, Alger, pp. 18-25 p.

**Mirghaffari N. (1998).** « Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles ». Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.

**Monnerez M.I. (2004).** Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôles des matières organique, thèse doctorat, institue agronomique, Paris-Grignon.

**Perrat M. (2001).** Devenir des pesticides dans les sols : validation des méthodes d'analyses et isothermes d'adsorption, mémoire de DEA.

**Romuald. (2007).** Dans le monde Où trouver le genre Quercus ? Publié le lundi 26 février 2007. [http://r.menant.free.fr/article.php3 id\\_article=32&lang=en](http://r.menant.free.fr/article.php3 id_article=32&lang=en).

**Senesi N., Chen Y., Gerstl Z., Mingelgrin U., Yaron B. (1989).** Editors, Springer-Verlag, Berlin. 37-90 p.

**Senthilkumaar S., Kalaamani P., Subburaam C.V. (2006).** *J. Hazardous Materials*, **136**, 800-808 p.

**Sharma Y.C, Weng C.H. (2007).** Removal of chromium from water and wastewater by using and : Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 449-454 p.

**Sharma Y.C., Weng C.H. (2007).** Removal of chromium from water and wastewater by using and : Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 449-454 p.

**Slejko E.L., Dekkar.M (1985).** adsorption technologie, a step by step aproach toprocess avaluation and application , New York 37 p.

**Sun L.M, Meunier.F. (2007).** Adsorption : aspect théorique et technique de l'ingénieur. 730 p.

**Tunney H. (2001).** «*Agricultural waste as fertilizers*, In Handbook of organic waste conversion, Edité par Bemick Micheal W.M., Publié par Litton Education Publishing, Inc, 1- 35 p.

**Weber W., Ginley R.M., Katz L.E. (1991).** J. Water research. 499-528 p.

**Weber W.J., Morris J.C. (1963).** Kinetek of adsorption on carbon from solution. J. Sanit Div. ASCE 89, 31-59 p.

**Yu L., Luo M-L. (2014).** The adsorption mechanisme of anionic and cationic dyes by jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activeted carbon. Of envirementale chemicale Engineering 2. 220-229 p.

**Zoughuir H., Khalef H., Bouras O., Chenouf N., Belkais D. (1998).** Traitement des eaux résiduaire colorées de l'unité de SOITEX de Boufarik par adsorption sur argiles modifiées, procceding de la 3<sup>ème</sup> conférence Maghrébine de génie des procédés, Tome 3, 296-299 p.

## Résumé

Le présent travail a pour but de valoriser les péricarpes de glands de chêne vert (*quercus ilex*) comme biosorbant du bleu et du rouge bémacide, utilisés souvent en industrie textile et d'étudier le comportement d'adsorption de ces adsorbats dans un milieu plus complexe en les mélangeant en forme équimassique. Dans un premier temps une étude paramétrique a été effectuée afin d'optimiser différents paramètres d'adsorption des colorants et leur mélange. L'étude a montré qu'il est possible d'utiliser les péricarpes de glands de chêne vert comme biosorbant du bleu bémacide, du rouge bémacide et de leur mélange en une forme équimassique. L'étude paramétrique a révélé que les paramètres testés exercent des effets différents sur la quantité adsorbée de chaque colorant dont l'optimal a été observée pour un pH 1,5, une température de 50 (°C), une concentration initiale de 30 (mg/l), une dose d'adsorbant de 1,5 (g/50ml), pour le bleu bémacide (BB), un pH 6, une température de 50 (°C), une concentration initiale de 30 (mg/l), une dose d'adsorbant de 1 (g/50ml), pour le rouge bémacide, et un pH 11, une température de 50 (°C), une concentration initiale de 30 (mg/l), une dose d'adsorbant de 0,15 (g/50ml) pour le mélange. Le modèle pseudo-second-ordre est le modèle le plus adéquat à décrire la cinétique d'adsorption du bleu et du rouge bémacide ainsi que de leur mélange. L'isotherme de Freundlich semble le plus adéquat à décrire les données expérimentales de l'adsorption du bleu et du rouge bémacide à l'équilibre, tandis que l'adsorption du mélange à l'équilibre est mieux décrite par le modèle de Langmuir.

**Mots clés :** adsorption, biosorption, bémacide, chêne, glands, modélisation, isotherme, péricarpe.

## ملخص

ويهدف هذا العمل إلى إعطاء قيمة لقترة البلوط (كركيس اليكس) و استعماله كمتص حيوي لصبغين ازرق احمر bencid التي تستعمل غالبا في صناعة النسيج و دراسة سلوك الامتزاز في وسط أكثر تعقيدا, اضهرت الدراسة الأولية التي قمنا بها انه يمكن استعمال قشور البلوط كا ممتص حيوي لصبغين ازرق و احمر bencid و مزيجهما, وتوصلنا إلى ان كمية امتصاص القصوى لصبغ ازرق dbencid تكون تحت تأثيرات التالية : درجة الحموضة 1.5 كحد أقصى, والتركيز الأولي 30 ( ملغم / لتر), الجرعة الممتصة 1.5(غ/50 مل), ودرجة حرارة 50 درجة مئوية. كمية امتصاص القصوى لصبغ احمر bencid تكون تحت تأثيرات التالية: درجة الحموضة 6, والتركيز الأولي 30 ( ملغم / لتر), الجرعة الممتصة 1(غ/50 مل), ودرجة حرارة 50 درجة مئوية. كمية امتصاص القصوى لمزيج الصبغين تكون تحت تأثيرات التالية: درجة حرارة 50 درجة الحموضة 11, والتركيز الأولي 30 ( ملغم / لتر), الجرعة الممتصة 0.15(غ/50 مل), و مؤوية. النموذج الأكثر ملاءمة لوصف حركة ازرق احمر bencid, و مزيج الصبغين هو: eordr-econds-pseudo. و النموذج والأكثر ملاءمة لوصف البيانات التجريبية لتوازن درجة الحرارة هو: ichldFreunde isotherme بالنسبة لازرق و احمر bencid و Langmuir de isotherme بالنسبة لمزيج الصبغ الكلمات المفتاحية: الامتزاز, ممتص حيوي, بماسيد, شجر البلوط, بلوط, معادلات متساوي الدرجة للامتزاز.

## Abstract

The aim of this work is to evaluate the pericarps of acorns of green oak (*Quercus ilex*) as blue and red bismarck biosorbent, often used in textile industry and to study the adsorption behavior of these adsorbates in a more complex environment. By mixing them in equimass form. In a first step, a parametric study was carried out in order to optimize different parameters of adsorption of the dyes and their mixing. The study showed that it is possible to use the green oak acorn pericarp as a biosorbent of bismarck blue, bismarck red and their mixture in an equimass form. The parametric study revealed that the parameters tested had different effects on the adsorbed amount of each dye, the optimum of which was observed at pH 1.5, a temperature of 50 ° C, an initial concentration of 30 Mg / l, an adsorbent dose of 1.5 (g / 50 ml), blue bismarck (BB), pH 6, a temperature of 50 (° C), an initial concentration of 30 ), An adsorbent dose of 1 (g / 50ml) for bismarck red, pH 11, a temperature of 50 (° C), an initial concentration of 30 (mg / l), a dose of adsorbent. The pseudo-second order model is the most suitable model to describe the adsorption kinetics of blue and red bismarck as well as their mixture. The Freundlich. The most suitable to describe the experimental data of the adsorption of blue and bismarck red at equilibrium, while the adsorption of the mixture at equilibrium is better described by the Langmuir model.

**Key words:** adsorption, biosorption, bismarck, oak, acorns, modeling, isothermal, pericarp.