

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Université des Sciences et de la Technologie HOUARI Boumediene
Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés
Département de Génie de l'Environnement et Génie Pharmaceutique



MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du Diplôme de MAGISTER

EN : Génie des Procédés

Spécialité : Génie de L'Environnement

Etudié par : YAHIAOUI Souhila (ep ABDERRAHMANE)

THEME

*Extraction des huiles essentielles par
hydrodistillation et récupération des
résidus de l'extraction pour la dépollution
des eaux*

Soutenue publiquement le : 04/07/2016 , devant le jury composé de :

ABDESSAMAD. D	Professeur à L'USTHB	Président
CHAABANE. T	MCA à L'USTHB	Examineur
MOGHRANI. H	MCA à L'USTHB	Examinatrice
NASRALLAH .N	MCA à L'USTHB	Encadreur
YAHIA.T.S	MCA à L'USTHB	Invité

LISTE DES TABLEAUX**LISTE DES FIGURES****NOMENCLATURE****INTRODUCTION GENERALE** **1*****CHAPITRE1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE*****I.HUILE ESSENTIELLE**

I-1-Définition	3
I-2-Répartition et localisation	3
I-3- Les propriétés des huiles essentielles	4
I-3-1-Propriétés physiques des huiles essentielles	4
I-3-2-Propriétés chimiques	5
I-3-3-Propriétés pharmacologiques des Huiles Essentielles	5
I-3-4-Propriétés biologiques	5
I-4- Composition chimique	6
I-4-1- Composés terpénoïdes	6
I-4-2- Composés aromatiques	6
I-4-3- Composés d'origines diverses	6
I-5-Domaine d'application des huiles essentielles	7
I-6-Classification des huiles essentielles	7
I-7-Conservation des huiles essentielles	7
I-8- Toxicité des huiles essentielles	8
I-9- Techniques d'extraction des huiles essentielles	8
I-9-1-Entrainement à la vapeur d'eau	8
I-9-2- L'hydrodistillation	9
I-9-3-Expression à froid	10
I-9-4- Extraction par les solvants organiques volatils	10
I-9-5- Extraction par micro-ondes	10
I-10- Analyse des huiles essentielles	10
I-11- Paramètres influant sur le procédé d'extraction	11
I-11-1-Durée de l'extraction	11

I-11-2-Température	11
I-11-3-Vitesse de distillation	11
II- LE GINGEMBRE	12
II-1- Classification botanique	12
II-2 – Caractéristiques de gingembre	13
II-3- Les différentes formes de gingembre.	14
II- 4- Utilisation en cuisine	14
II-5- Constituants chimique de gingembre.	14
II-5-1-Composition chimique de l’huile essentielle de <i>Zingiber officinale</i> dans le monde.	15
II-6- Propriétés pharmacologiques	15
III- COLORANTS	16
III-1- Classification des colorants	16
III-1-1-Classification chimique	17
III-1-2-Classification tinctoriale	17
III-2- Toxicité des colorants et impact sur l'environnement	18
III-2-1-Toxicité des colorants azoïques	19
III-2-2-Danger environnemental	19
III- 3- Procédés d’élimination des colorants	20
III-3-1-Méthode biologique	20
III- 3-2-Traitement physique-chimique	20
III-3-3- Méthodes Chimiques	21
III.3.4 - Méthodes physique	21
III-3-4-1-Filtration sur membrane	21
IV. BIOSORPTION	
IV-1-Définition de l’adsorption	
IV-1-1-l’adsorption physique (physisorption)	22
IV-1-2-l’adsorption chimique (chimie sorption)	22
IV-3- Facteurs influençant l'adsorption	23

IV-3-1-Surface spécifique de l'adsorbant	23
IV-3-2- pH du milieu	23
IV-3-3-La température	23
IV-3-4-La nature de l'adsorbant	24
IV-3-5-Concentration du produit à adsorber	24
IV-3-6-Temps de contact	24
IV-4- Types d'isothermes d'adsorption	24
IV-5-Modalisation d' isothermes d'adsorption	26
IV-5-1-Isotherme de Freundlich	26
IV-5-2- Isotherme de Langmuir	27
IV-5-3- Isotherme de Temkin	28
IV-5-4- Isotherme de Dubinin – Raduskevich	28
IV-6- Cinétique d'adsorption	29
IV-6-1-Modèle du pseudo premier ordre	29
IV-6-2- Modèle du pseudo second ordre	29
IV-6-3- Le modèle d'Elovich	30
IV-6-4- Modèle de transfert de matière intra particulaire	30
IV-7- Etude thermodynamique de l'adsorption	31
IV-7-1-Calcul des grandeurs thermodynamiques	31

CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES

V-1-PROCEDE D'EXTRACTION	33
V-1-1- La Matière végétale	33
V-1-2- Modes opératoires d'extraction des huiles essentielles.	33
V-1 -3-Détermination le taux d'humidité du gingembre sèche	36
V-1-4- Détermination du rendement en huile essentielle	36
V-1-5- Analyse des huiles essentielles par la Chromatographie en Phase Gazeuse	36
V-1-6- Analyse des huiles essentielles par GC/MS.	37
V-2-PROCEDE D'ADSORPTION	39
V-2-1- L'adsorbat.	39
V-2-2- Préparation des solutions	40
V-2.3- Principe de la spectroscopie uv-visible	40
V-2-4- Courbe d'étalonnage.	40

V-2-5- Préparation de la biomasse	41
V-2-6- Caractérisation du biosorbant	41
V-2-6-1- Microscopie électronique à balayage (MEB)	41
V-2-6-2- Spectrophotométrie infrarouge FTIR	42
V-2-6-3- Détermination du pH de point de charge nulle pH_{PZC} .	42
V-2-7- Procédure expérimentale	43
V-2-8- Etude paramétrique de l'adsorption	43
V-2-8-1- L'effet du temps de contact sous agitation	44
V-2-8-2- L'effet du pH initial de la solution sur l'élimination des colorants	44
V-2-8-3- L'effet de la masse d'adsorbant	45
V-2-8-4- L'effet de la vitesse d'agitation	45
V-2-8-5- L'effet de la granulométrie	45
V-2-8-6- L'effet de température	45
V-2-8-7- L'effet de la concentration initiale du colorant	46

CHAPITRE 3: RESULTATS ET DISCUSSION

VI-1-Extraction des Huiles Essentielles	47
VI-1-1- Paramètres organoleptiques	47
VI-1-2 - Le PH	47
VI-1-3- Taux de l'humidité	48
VI-1-4- Rendement de l'extraction de l'huile essentielle de rhizome de gingembre.	48
VI-1-5- Cinétique d'extraction	48
VI-1 -6- Effet du temps sur le rendement	49
VI-1-7- Compositions chimiques	50
VI-2- L'ADSORPTION.	
VI-2-1- Caractérisation physico-chimique du biosorbant	55
VI-2-1-1-Spectrophotométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).	55
VI-2-1-2- pH de point de charge nulle pH_{PZC} .	60
VI-2-1-3- Macroscopique électronique à balayage (MEB)	61
VI-2-2- Etude paramétrique de biosorption	62

VI-2-2-1-L'effet du temps de contact.	62
VI-2-2-2-L'effet du pH de la solution	63
VI-2-2-3-L'effet de la masse d'adsorbant	64
VI-2-2-4-L'effet de la vitesse d'agitation	65
VI-2-2-5- Influence du diamètre de l'adsorbant	66
VI-2-2-6-L'effet de température	67
VI-2-2-7-L'effet de la concentration initiale en colorant.	69
VI-2-3- Etude de l'équilibre d'adsorption	70
VI-2-3-1. Types d'isothermes d'adsorption	71
VI-2-4- Modélisation des isothermes d'adsorption.	72
VI-2-4-1-La modélisation des Isothermes d'adsorption équation linéaire	72
VI.2.4.1.1. Langumer.	73
VI.2.4.1.2. Temkin.	73
VI.2.4.1.3. Freundlich.	74
VI.2.4.1.4. Isotherme de Dubinin – Raduskevich d'adsorption.	74
VI-2-4-2- Modélisation des Isothermes d'adsorption par des équations non linéaires	76
VI-2-5- Modélisation de la cinétique d'adsorption	78
VI-2-5-1- Model du pseudo-premier ordre	78
VI-2-5-2-Modèle du pseudo second ordre	81
VI-2-5-3- Le modèle d'Elovich	83
VI-2-5-4-Modèle de transfert de matière intra-particulaire	85
VI-2-6 -Etude thermodynamique	87
VI-2-6-1-Energie libre, enthalpie et entropie	87
VI-2-6-2-Calcul de l'énergie d'activation	89

CONCLUSION GENERALE 90

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

ANNEX



Chapitre I : Etude bibliographique.

Figure I-1: Quelques organes sécréteurs d'huiles essentielles.	04
Figure I-2: Schéma du procédé d'entraînement à la vapeur d'eau.	09
Figure I-3 : Schéma du procédé d'hydrodistillation.	09
Figure II.1 : Inflorescence de gingembre	23
Figure IV.1 : Les étapes de l'adsorption.	23
Figure IV- 2: Classification des isothermes de la biosorption.	25

chapitre II : Matériels et méthodes

Figure V-1 : Préparation de la matière végétale	33
Figure V-2 : Extraction des huiles essentielles de Gingembre par hydrodistillation.	34
Figure V-3 : Isolation et conservation de l'huile essentielle de gingembre.	35
Figure V -4 : Courbe d'étalonnage de rouge maxilon.	41
Figure V-5 : Dispositif de la dépollution des eaux par biosorption.	43
Figure V-6 : Réacteur à double paroi relié à un bain thermostat.	46

Chapitre III : Résultat et discussions

Figure VI-1 : Evolution de la masse d'huile essentielle en fonction du temps.	49
Figure VI-2 : Evolution du rendement en huile essentielle de la matière végétale en fonction du temps.	50
Figure VI-3 : Chromatogramme de l'huile essentielle de gingembre obtenu par GC/MS.	51
Figure VI-4: Spectre Infrarouge de colorant rouge maxillon.	56
Figure VI-5 : Spectre Infrarouge de gingembre à l'état brut.	57
Figure VI-6 : Spectre Infrarouge du colorant rouge maxilon et le biosorbant.	57
Figure VI-7 : Evolution du pH final en fonction du pH initial ajusté.	60
Figure VI-8 : Imagerie d'analyses du biosorbant par microscopie électronique à balayage avant et après l'adsorption du colorant rouge maxilon.	61

Figure VI-9 : Evolution du rendement d'élimination de colorant rouge maxilon en fonction du temps de contact pour différentes concentration.	63
Figure VI-10 : Effet du pH de la solution sur le Rendement d'élimination de colorant rouge maxilon.	64
Figure VI-11 : Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination de colorant rouge maxilon pour différentes concentrations initiales.	65
Figure VI-12 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'élimination de colorant rouge maxilon.	66
Figure VI-13 : Effet du diamètre des grains de la biomasse sur le rendement d'élimination de colorant rouge maxilon.	67
Figure VI-14-a : Effet de la température sur le rendement d'élimination de colorant rouge maxilon.	68
Figure VI-14-b : Effet de la Température sur le Rendement d'élimination de colorant rouge maxilon.	68
Figure VI-15 : Effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination de colorant rouge maxilon.	69
Figure VI-16 : Isotherme de biosorption du rouge maxilon sur La biomasse.	70
Figure VI-17 : Isotherme de Langmuir d'adsorption du rouge maxilon sur la biomasse.	73
Figure VI-18 : Isotherme de Temkin d'adsorption du rouge maxilon sur la biomasse.	73
Figure VI-19 : Isotherme de Freundlich d'adsorption du rouge sur la biomasse.	74
Figure VI-20 : Isotherme de Dubinin – Raduskevich d'adsorption de rouge maxilon sur la biomasse.	74
Figure VI-21 : Modélisation des l'isotherme (Freundlich et Langmuir) non linéaire de biosorption du rouge maxilon sur la biomasse.	76
Figure VI-22 : Modélisation de l'isotherme (Temkin et Dubinin – Raduskevich) non linéaire de biosorption du rouge maxilon sur la biomasse.	76
Figure VI-23 : Cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption du rouge maxilon à différentes températures.	79
Figure VI-24 : Cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption du rouge maxilon pour différentes concentrations	79
Figure VI-25 : Modèle de cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du rouge maxilon pour différentes températures.	81

Figure VI.26: Modèle de cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du rouge maxilon pour différentes concentrations.	81
Figure VI-27 : Modèle d'Elovich pour l'adsorption du rouge maxilon à différentes températures	83
Figure VI.28: Modèle d'Elovich pour l'adsorption du rouge maxilon à différentes concentrations	83
Figure VI.29 : Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du rouge maxilon à différentes concentrations.	85
Figure VI.28 : Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du rouge maxilon à différentes températures.	85
Figure V-30: Variation de $\ln(k_d)$ en fonction de $1/T$.	88
Figure VI.31: Variation de la constante de vitesse en fonction de $1/T$.	89



Leste des tableaux

Page

Chapitre I : Etude Bibliographique

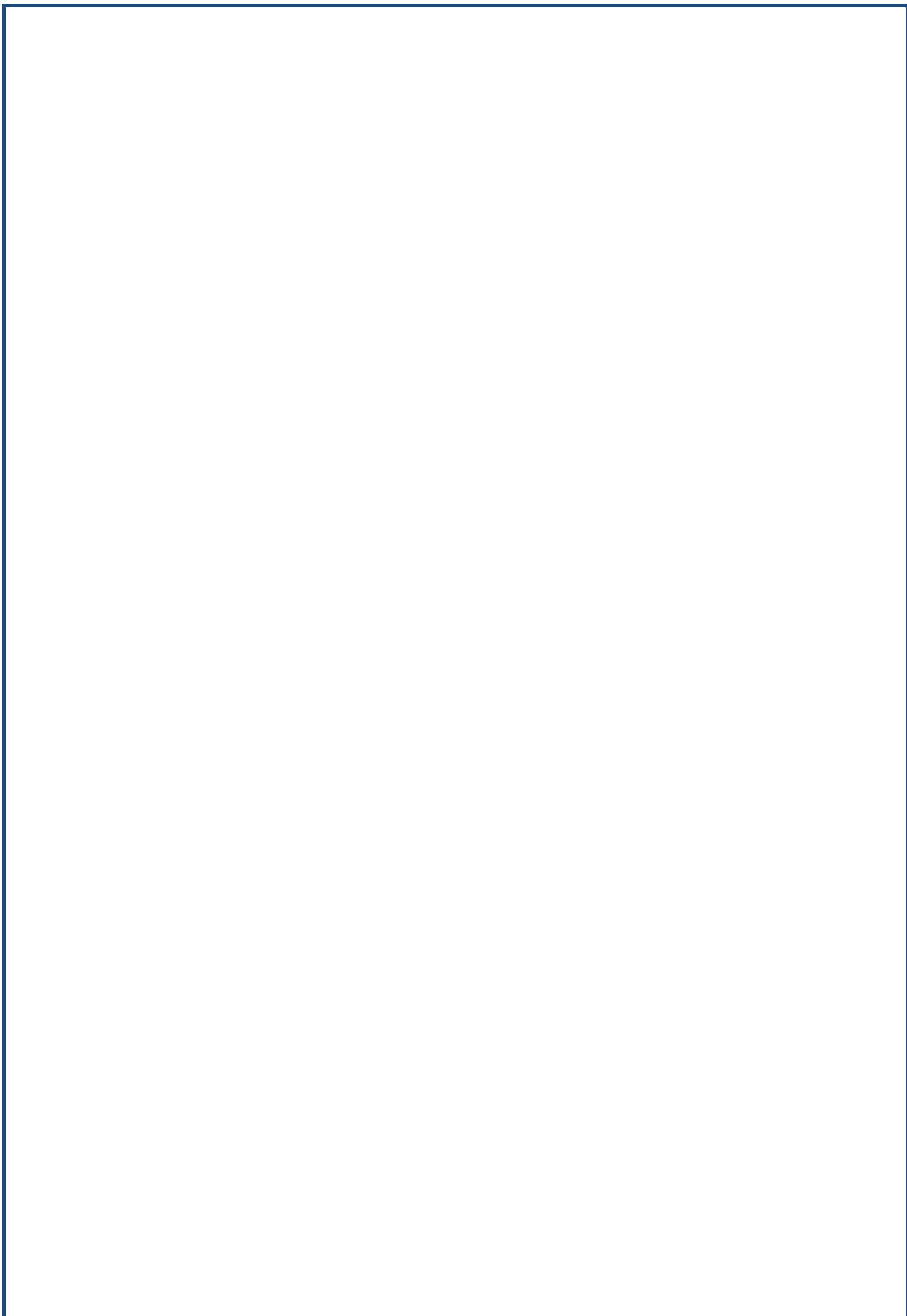
Tableau II.1: Compositions chimiques majeures de l'huile essentielle de Zingiber officinale Roscoe dans le monde.	15
Tableau III.1 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.	18
Tableau IV-1 : Isotherme Langmuir- constante R_L affinité adsorbât-adsorbant.	27

Chapitre II : Matériels et méthodes

Tableau V-1: Réactifs utilisés dans les différentes expériences.	32
Tableau V-2 : Les conditions optimales pour analyser le rhizome de gingembre par GC/FID.	37
Tableau V-3 : les conditions optimales d'analyse du rhizome de gingembre par GC/MS	38
Tableau V-4 : Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Maxilon .	39

Chapitre III : Résultat et discussions

Tableau VI-1 : Caractéristiques organoleptiques de l'huile essentielle gingembre.	47
Tableau VI-2 : Taux de l'humidité.	48
Tableau VI-3 : Principaux Constituants de d'huile essentielle de gingembre sec.	52
Tableau VI-4 : Composition chimique majoritaire d'huile essentielle dans les différents pays.	53
Tableau VI-5 : Présentation des résultats de l'analyse structurale par spectroscopie infrarouge.	58
Tableau VI-6: Différents modèles des isothermes d'équilibre.	71
Tableau VI-7 : Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption linéaire pour le rouge maxilon.	75
Tableau VI-8 : Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption non linéaire pour le rouge maxilon.	77
Tableau VI-9 : Constantes de la cinétique du premier ordre d'adsorption pour le rouge maxilon.	80
Tableau VI-10 : Constantes de la cinétique du second ordre d'adsorption pour le rouge maxilon	82
Tableau VI-11 : Paramètres du modèle d'Elovich pour l'adsorption du rouge maxilon.	84
Tableau VI-12 : Les constantes de vitesse de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du rouge maxilon.	86
Tableau VI-11 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption du rouge maxilon.	88



INTRODUCTION

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement des procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution [1].

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixant. Il en résulte alors des eaux de rejets colorées qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet [2]. Les réglementations en matière de rejet d'eaux usées sont également de plus en plus sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. En particulier, les problèmes de coloration ont un impact psychologique important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme polluant et dangereux, alors que cette couleur, n'est généralement pas toxique, dans la limite de la norme autorisée. Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration [3].

L'adsorption est l'un des traitements, avec la biodégradation, les plus répandus dans la dépollution des eaux. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, d'autres matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, biomasses, bio polymères, résidus agricoles, sous-produits industriels...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux [4].

Pendant ces dernières décennies, il ya eu une augmentation de l'utilisation des plantes, de déchets végétaux pour le traitement des eaux contaminées par les colorants.

Notre étude portera sur l'élimination d'un colorant textile par rhizome gingembre, puisque son utilisation est relativement répandue dans le monde et aussi cette épice renferme de nombreuses propriétés aromatiques mais aussi médicinales.

Peu de travaux dans la littérature ont été effectués sur l'utilisation des résidus d'extraction pour l'application comme adsorbants dans le traitement des eaux polluées en colorants. En effet, notre étude qui s'est intéressée a présenté des résultats préliminaires montrant l'aptitude de ce matériau rhizome gingembre à absorbé le colorant textile basique.

L'objectif de cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux renfermant un colorant textile. Nous avons testé le procédé de biosorption par les résidus d'extraction rhizomes de gingembre.

Ce mémoire est structuré en deux grands volets: une étude bibliographique et une autre expérimentale.

La partie bibliographique est composée :

- Des généralités sur les huiles essentielles (HE), et en particulier la plante « **Gingembre** », et aussi les différentes techniques d'extraction des huiles essentielles.
- Présentation de la matière végétale, classification botanique et la composition chimique de l'huile essentielle du gingembre.
- Les colorants, leurs principales classifications ainsi que leurs toxicités ; et nous nous somme focalisés sur les procédés d'éliminations des colorants.
- l'adsorption, les facteurs influençant l'adsorption, les modèles d'isothermes.

La partie expérimentale sera consacrée à l'étude expérimentale divisée en deux parties:

La première partie concernera le matériel ainsi que les méthodes utilisées.

La deuxième partie traitera les résultats trouvés et leurs interprétations.

Enfin, l'étude se terminera par une conclusion générale, dans laquelle les principaux résultats obtenus seront résumés et ainsi quelques perspectives.

I.1. INTRODUCTION

Les huiles essentielles sont généralement définies comme étant des mélanges très complexes de produits odorants d'origine végétale principalement, de fait de leurs agréables odeurs, beaucoup d'essences sont des ingrédients utilisés dans la parfumerie et dans la plupart des cas, sont appréciés par des phytothérapeutes [5].

Pour la 8^{ème} édition de la pharmacopée 1965, les huiles essentielles (essences) ou bien (huiles volatiles) sont : « des produits de composition généralement assez complexe renfermant les principes volatils contenus dans les végétaux et plus ou moins modifiés au cours de la préparation » [6].

Plus récemment, la norme AFNOR .NFT 075-006(2000) a donné la définition suivante d'une huile essentielle : « produit obtenu à partir de matière première végétale soit par : entraînement à la vapeur, les procédés mécaniques et distillation sèche. L'huile essentielle est ensuite séparée de la phase aqueuse par des procédés physiques » [7]. Les huiles essentielles ne contiennent pas acides gras, vitamines et sels minéraux [8].

I- 2- REPARTITION ET LOCALISATION

I- 2-1-Répartition

Les huiles essentielles n'ont pas une présence générale chez les végétaux. Environ 1% des espèces élaborent des essences. Certaines familles se caractérisent par un grand nombre d'espèce à essence et en particuliers les labiés (thym, menthe, lavande, origan, sauge), les ombellifères (anis, fenouil, angélique, cumin, persil), les myrtacées (myrte, eucalyptus), les lauracées (camphrier, laurier-sauce, cannelle) [9].

Les huiles essentielles peuvent être stockées dans tous les organes des végétaux comme :

- ❖ Les Fleurs (Bergamotier, jasmin....)
- ❖ les Feuilles (Citronnelle, eucalyptus, sauge....).
- ❖ les écorces (Cannelle....)
- ❖ Racines Vétiver.
- ❖ les rhizomes (Curcuma, gingembre)
- ❖ les graines (muscade...) [10].

I.2.2. Localisation

La production et l'accumulation des huiles essentielles sont généralement associées à la présence de structures histologiques spécialisées, souvent localisées sur ou à proximité de la surface de la plante : cellules à huiles essentielles (HE) lauracées ou des zingibéracées, poils sécréteurs des lamiacées, poches sécrétrices des myrtacées ou des rutacées, canaux sécréteurs des apiécées ou des astéracées [11].

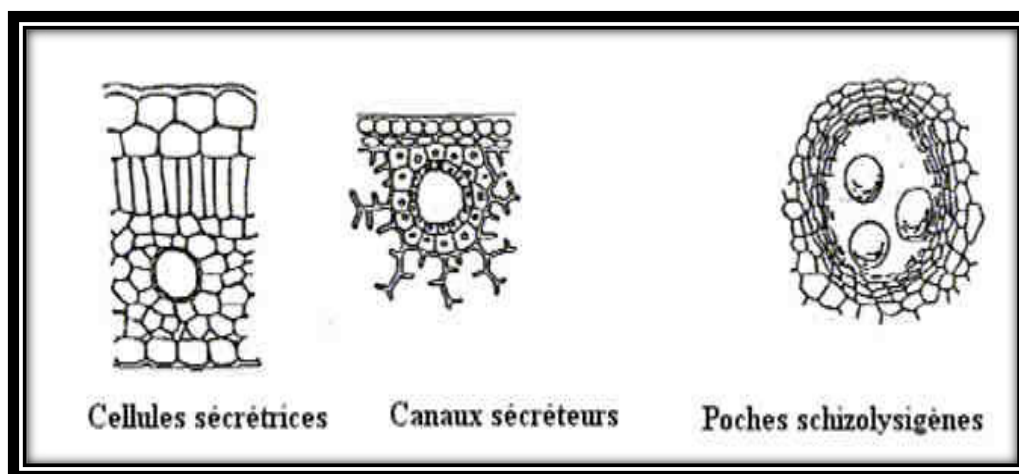


Figure I-1: Quelques organes sécréteurs d'huiles essentielles [12].

I.3. LES PROPRIETES DES HUILES ESSENTIELLES

I.3.1. Propriétés physiques des huiles essentielles

Les huiles essentielles présentent un certain nombre de caractères communs :

- Généralement des liquides à température ambiante ;
- Incolores à jaune pâle à quelques exceptions, telle que les huiles essentielles de camomille romaine dont la couleur bleu clair est à la présence de chamazulène.
- Densité est inférieure à celle de l'eau.
- Très sensibles à l'oxydation.
- Leur volatilité et leurs caractères odorants les opposent aux huiles fixes (lipides).
- Indice de réfraction et leur pouvoir rotatoire sont supérieurs à 1,45.
- Peu solubles dans l'eau, mais solubles dans la plupart des solvants organiques (Alcool, éther, acétone...) [13].

I.3.2. Propriétés chimiques

- Elles s'oxydent facilement à la lumière et se résinifient en absorbant l'oxygène, en même temps que leur odeur se modifie, leur point d'ébullition augmente et leur solubilité diminue.
- Elles réagissent avec le chlore, le brome, l'iode avec dégagement de chaleur.
- Elles sont peu solubles dans l'eau et solubles dans la plupart des solvants organiques et dans les huiles fixes [14].

I.3.3. Propriétés pharmacologiques des Huiles Essentielles

Les huiles essentielles ont des propriétés pharmacologiques qui leurs confèrent une utilisation médicinale. Elles ont :

- ❖ **Un pouvoir antiseptique** : Contre les bactéries ainsi que les champignons (responsables de mycoses) et les levures (candida).
- ❖ **Des propriétés spasmolytiques et sédatives** : Certaines drogues à huiles essentielles (menthe, verveine) sont réputées efficaces pour diminuer les spasmes gastro-intestinaux, l'amélioration de certains insomnies et de troubles psychosomatiques.
- ❖ **Des propriétés irritantes** : De nombreuse crèmes, pommades à base des huiles essentielles, sont destinées à soulager l'entorse, les courbatures ou les claquages musculaires. En effet, par voie externe, certaines huiles essentielles augmentent les microcirculations, induisent une sensation de chaleur et dans certains cas une légère anesthésie locale, mais par voie interne, les huiles essentielles déclenchent des phénomènes d'irritations à différents niveaux [15].

I.3.4. Propriétés biologiques

Les huiles essentielles ont des propriétés antiseptiques, antibactériennes et antifongiques comme (gingembre, menthe, romarin, , etc....), elles possèdent également des propriétés cytotoxiques qui les rapprochent donc des antiseptiques et désinfectants [16]. Les huiles essentielles ont leurs composées actifs qui pourraient également être employés comme agents de protection contre les champignons phytopathogènes et les micro-organismes envahissant les denrées alimentaires. Les huiles essentielles peuvent être des précurseurs de biosynthèse [17] .

I.4. COMPOSITION CHIMIQUE

Généralement, les huiles essentielles sont des mélanges complexes et variables de constituants à l'exception de : l'essence d'amandier amer et de laurier avec un seul constituant. Les huiles essentielles sont divisées en trois catégories qui sont : [18]

I.4.1. Composés terpénoïdes

Dans le cas des Huiles essentielles, un terpénoïde le plus volatile sa formule générale $(C_5H_8)_n$, sa masse moléculaire la moins élevée : monoterpènes ($n=2$) et sesquiterpènes ($n=3$) sont les plus concernés porteurs des fonctions dont le degré d'oxydation est variable, ils donnent naissance à des milliers de substances

- ❖ **Monoterpènes ($C_{10} H_{16}$)** : Ces carbures sont toujours présents, ils sont acycliques, monocycliques ou bicycliques, ils constituent parfois plus de 90% de l'Huile essentielle (citrus, térébenthine). Il existe de nombreuses molécules fonctionnelles : alcools, acétones, aldéhydes, esters, acétates, éthers, phénols. (C_5H_8)
- ❖ **Sesquiterpènes ($C_{15} H_{24}$)** : Se sont des hydrocarbures aromatiques. L'allongement de la chaîne accroît les nombres de cyclisation possibles. Ainsi, plus d'une centaine de squelettes différents ont été décrites. Les carbures, les alcools, les cétones sont les plus fréquents [19].

I.4.2. Composés aromatiques

Ce sont des dérivés du phénylpropane (C_6-C_3). Ils sont beaucoup moins fréquents que les précédents, ce sont très souvent des allyles et propénylphénols. On trouve parfois des aldéhydes aromatiques caractéristiques de certaines huiles essentielles de la famille *Apiaceae* (anis, persil, fenouil...) [18].

I.4.3. Composés d'origines diverses

A l'intérieur de ce groupe, on distingue divers hydrocarbures aliphatiques généralement de faibles masses moléculaires, entraînés à la vapeur d'eau, de chaînes linéaires ou ramifiées, saturées ou non et portant différentes fonctions (acides, aldéhydes, alcool, esters...) [19] .

I.5. DOMAINE D'APPLICATION DES HUILES ESSENTIELLES

L'industrie du parfum est le débouché principal des huiles essentielles, des concrètes, des absolues et autres rétinoides. La cosmétologie et le secteur des produits d'hygiène sont également des consommateurs, même si le coût souvent élevé des produits naturels conduit à privilégier les produits synthétiques.

Certaines huiles essentielles aussi utilisées dans l'industrie pharmaceutique, en particulier dans le domaine des antiseptiques externes, et plus généralement pour l'aromatisation des formes médicamenteuses destinées à administrer par voie orale. Les huiles essentielles constituent également le support d'une thérapie particulière : phytothérapie.

Les huiles essentielles trouvent également des applications dans diverses industries telles que : les industries agroalimentaires et chimiques qui utilisent les isolats comme matière première pour la synthèse des principes actifs médicamenteuses, des vitamines, des substances odorantes. Les isolats sont également utilisés en parfumerie [20].

I.6. CLASSIFICATION DES L'HUILES ESSENTIELLES

Selon leur composition chimique , les auteurs classent les huiles essentielles en plusieurs groupes :

- Huiles essentielles à carbures terpéniques et sesquiterpéniques.
- Huiles essentielles à alcools.
- Huiles essentielles à mélange d'esters et d'alcools.
- Huiles essentielles à aldéhydes.
- Huiles essentielles à acétones.
- Huiles essentielles à phénols.
- Huiles essentielles à éthers.
- Huiles essentielles à peroxydes [21].

I.7. CONSERVATION DES HUILES ESSENTIELLES

Les flacons sont en verre colorés ou en aluminium et sont bien fermés par un bouchon étanche ne permettant pas l'évaporation. Les huiles se conservent entre 5 et 35 °C, à l'abri de la lumière. En respectant ces conditions, les huiles essentielles se conservent environ cinq ans, sauf les essences de citrus qui se conservent trois ans [12].

I.8. TOXICITE DES HUILES ESSENTIELLES

Sa toxicité est d'autant plus importante que sa concentration est forte. De nombreuses précautions doivent être prises avant tout emploi et surtout en ce qui concerne le dosage ainsi que le mode d'application interne ou externe [22].

En général, chez l'homme, l'ingestion de 10 à 30 mL de l'huile essentielle peut être mortelle. Aux doses plus faibles, on note des troubles digestifs, d'hypotension, d'hypothermie et une confusion mentale.

Les huiles essentielles présentent une certaine toxicité pour celles qui contiennent de la cétone comme, l'anis, le romarin, la menthe, le thuya, la sauge officinale [23].

I.9. TECHNIQUES D'EXTRACTION DES HUILES ESSENTIELLES

Le choix de la technique d'extraction des huiles essentielles doit d'une part, tenir compte de la nature de la matière végétale à traiter, des caractéristiques physico-chimiques de l'essence à extraire, de l'usage de l'extrait et l'arôme du départ au cours de l'extraction, et d'autre part, apporte des performances quantitatives satisfaisants une forte demande toujours plus exigeante [24].

Parmi ces divers procédés, deux seulement sont admis par la Pharmacopée Française (ainsi que par l'AFNOR et l'ISO) : L'entraînement à la vapeur d'eau et l'expression à froid du péricarpe frais de certains *Citrus* [23].

Les principaux procédés d'extraction des Huiles Essentielles sont :

I.9.1. Entraînement à la vapeur d'eau

Le procédé d'entraînement direct à la vapeur d'eau (figure I.2) consiste à soumettre le matériel végétal à l'action d'un courant de vapeur sans macération préalable. Les vapeurs saturées en composés organiques volatils sont condensés ; ceux-ci sont ensuite récupérés par décantation. Ce procédé permet de traiter les matières végétales sensibles qui pourraient souffrir d'une ébullition prolongée [25].

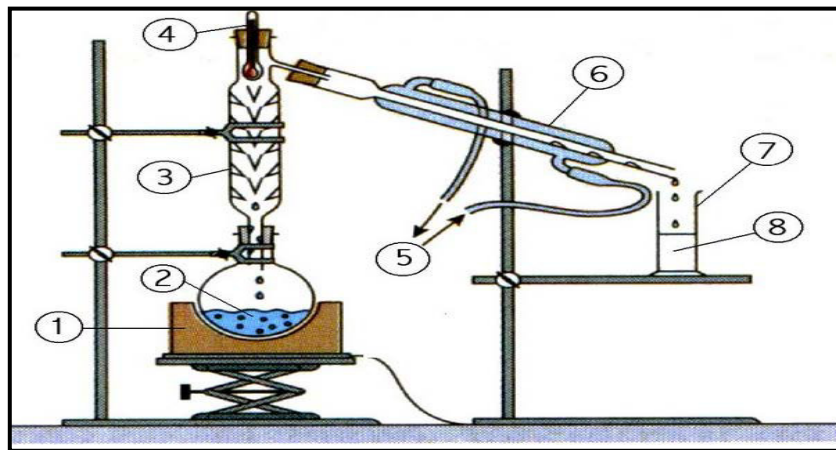


Figure I.2: Schéma du procédé d'entraînement à la vapeur d'eau.

1 : Chauffe ballon ; 2 : Eau bouillante ; 3 : Colonne contenant la matière végétale ;
4 : Thermomètre ; 5 : Eau froide ; 6 : Réfrigérant ; 7 Récipient ; 8 : Distillat.

I.9.2. L'hydrodistillation

L'hydrodistillation consiste à placer la plante directement dans l'eau portée ensuite à ébullition généralement à pression atmosphérique (figure I-3). La chaleur permet la libération des molécules odorantes contenues dans les cellules végétales, ces molécules aromatiques forment avec la vapeur d'eau, un mélange azéotropique « H_2O+HE ». Le mélange est distillé à une température égale $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ à pression atmosphérique, il est ensuite refroidi et condensé dans un essencier ou vase florentin. Une fois condensées, eau et molécules aromatiques se séparent en une phase aqueuse et une phase organique qui est l'huile essentielle [26].

L'hydrodistillation est réservée au dosage des huiles essentielles dans les matières végétales.

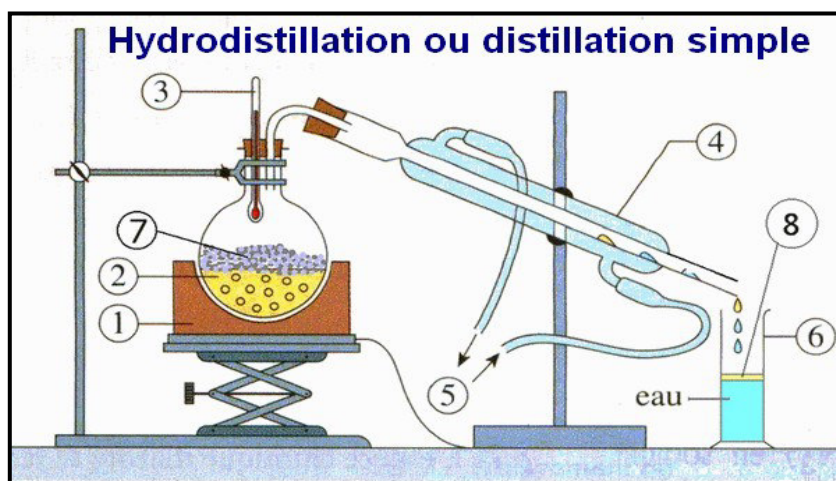


Figure I.3 : Schéma du procédé d'hydrodistillation.

1 : Chauffe ballon ; 2 : Eau bouillante ; 3 : Thermomètre ; 4 : Réfrigérant ; 5 : Eau froide
6 : Récipient ; 7 : Matière végétale ; 8 : Huile essentielle.

I.9.3. Expression à froid

L'essence, altérable par entraînement à la vapeur d'eau, est extraite du péricarpe frais d'agrumes (citron, orange, mandarine, etc.). Son principe consiste à rompre mécaniquement les poches à essences. L'huile essentielle est séparée par décantation ou centrifugation. D'autres machines rompent les poches par dépression et recueillent directement l'huile essentielle, ce qui évite les dégradations liées à l'action de l'eau [27].

I.9.4. Extraction par les solvants organiques volatils

Cette méthode est basée sur le fait que les essences aromatiques sont solubles dans la plupart des solvants organiques. Le procédé consiste à épuiser le matériel végétal par un solvant à bas point d'ébullition qui par la suite, sera éliminé par distillation sous pression réduite. L'évaporation du solvant donne un mélange odorant de consistance pâteuse dont l'huile est extraite par l'alcool. Les solvants les plus utilisés sont des carbures aliphatiques comme le pentane et l'hexane, ou des carbures aromatiques comme le benzène. On opère le plus souvent à la température ordinaire, l'huile essentielle ainsi obtenue peut garder des traces du solvant utilisé dans l'opération (2 ou 3%). C'est une méthode de plus en plus utilisée dans l'industrie des parfums [28].

I.9.5. Extraction par micro-ondes

Le principe d'extraction par les micro-ondes est basé sur l'entraînement à la vapeur dans lequel l'énergie thermique est apportée par les micro-ondes. L'avantage essentiel de ce procédé est de réduire considérablement la durée de distillation (ramenée à quelques minutes). L'obstacle est d'ordre technologique concernant la mise en œuvre d'un générateur de rayonnement à haute fréquence susceptible d'irradier un volume important. Le nombre d'expérimentations stipule l'intervention conjointe d'un solvant organique (tétrachlorure de carbone, di-chloro-méthane, hexane, éthanol) [29].

I.10. ANALYSE DES HUILES ESSENTIELLES

L'analyse qualitative et quantitative des huiles essentielles (HE) font appel à plusieurs techniques en raison de la complexité de leur composition. En effet, de leur diversité chimique, ces composants sont présents en proportion très variable. On y trouve ceux qui sont majoritaires et d'autres qui sont présents à l'état de traces.

Les techniques physiques d'analyse les plus utilisées sont chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). Cette dernière permet l'identification de la plus part des constituants des huiles [30].

I.11. PARAMETRES INFLUANT SUR LE PROCEDE D'EXTRACTION

I.11.1. Durée de l'extraction

Elle dépend de la quantité et la qualité des extraits désirés. Dans le cas d'une extraction par hydrodistillation, le rendement augmente jusqu'à un temps donné, suite à cela, il y a apparition d'un plateau indique la fin de l'extraction. Ce temps est long lorsque les huiles sont situées dans des glandes endogènes et court lorsque les sites sécréteurs sont exogènes [31].

I.11.2. Température

La température de la distillation est liée à la solubilité et l'évaporation de l'huile essentielle, dont il faut tenir compte pour le choix.

En augmentant la température, la densité des HE diminue par rapport à celle de l'eau, ce qui facilite la séparation mais le risque d'évaporation augmente [32].

I.11.3. Vitesse de distillation

C'est la quantité de distillat recueillie pendant une heure à partir d'un appareillage de distillation ayant une capacité de 100 litres. Elle est souvent exprimée en pourcentage ou en « mL/min » ou en « L/h » [33].

II. LE GINGEMBRE

Parmi les 30 espèces végétales qui ont été mentionnées dans le coran, on a choisi le rhizome de gingembre, car il est cité comme étant la boisson du peuple de Paradis, ce qui montre la grande valeur qu'il doit avoir, et en plus ; il est très consommé en Algérie au cours de cette dernière décennie.

Le gingembre entre déjà dans la composition des techniques de momification pratiquées dans l'Égypte antique. Cette plante condimentaire et médicinale depuis plus de 3000 ans est originaire de l'Inde. Le gingembre s'est ensuite rapidement répandu grâce à son commerce à partir de toute l'Asie du Sud- Est, jusqu'en Afrique de l'Ouest et aux Caraïbes. Cette épice orientale a probablement traversé la première fois la mer Méditerranée grâce aux Phéniciens pour gagner l'Europe durant l'Empire romain dès le 1er siècle [34].

Le gingembre est une des plus anciennes plantes connues par le peuple, et il est aussi l'une des premières épices orientales [35]. Plusieurs revues ont été publiées dans la littérature à propos de cette plante, ce qui peut refléter la popularité de son utilisation comme une épice et une plante médicinale [36].

II.1. CLASSIFICATION BOTANIQUE

La Classification botanique du gingembre est la suivante: [34]

Nom français : gingembre.

Autres noms utilisés : épice blanche, ginger, jenjanb

Nom latin : *Zingiber officinale* (Roscoe)

Règne : Plantae

Sous-règne : Trachéobionta

Division : Angiospermes (ou Magnoliophyta)

Classe : Liliopsida (ou Monocotylédones)

Sous-classe : Zingibéridéés

Ordre : Zingibérales (ou Scitaminales).

Famille : Zingibéracées

Sous-famille : Zingibéroïdéés

Genre : Zingiber

II. 2. CARACTERISTIQUES DE GINGEMBRE

Le gingembre est une grande plante tropicale, herbacée et vivace pouvant mesurer de 1,50 à 3 m de haut.

- L'épi floral est constitué de fleurs vertes pâles à labelle pourpre avec des taches jaunes.
- Les rhizomes : sont noueux, ont une peau beige pâle zébrée de larges anneaux et une chair jaune pâle juteuse et parfumée qui devient de plus en plus fibreuse avec l'âge.
- Les feuilles du gingembre sont engainantes, alternes et disposées en rameau avec une ligule bilobée.
- Le limbe du gingembre est linéaire à lancéolé et rétréci en pointe. Il est vert et légèrement veiné de façon parallèle.
- Les inflorescences sont issues directement du rhizome. Elles sont ovoïdes et composées de bractées vertes à jaunes orangées.
- Les fleurs du gingembre sont zygomorphes, verdâtres avec la lèvre violette à rouge rayée de jaune [35].

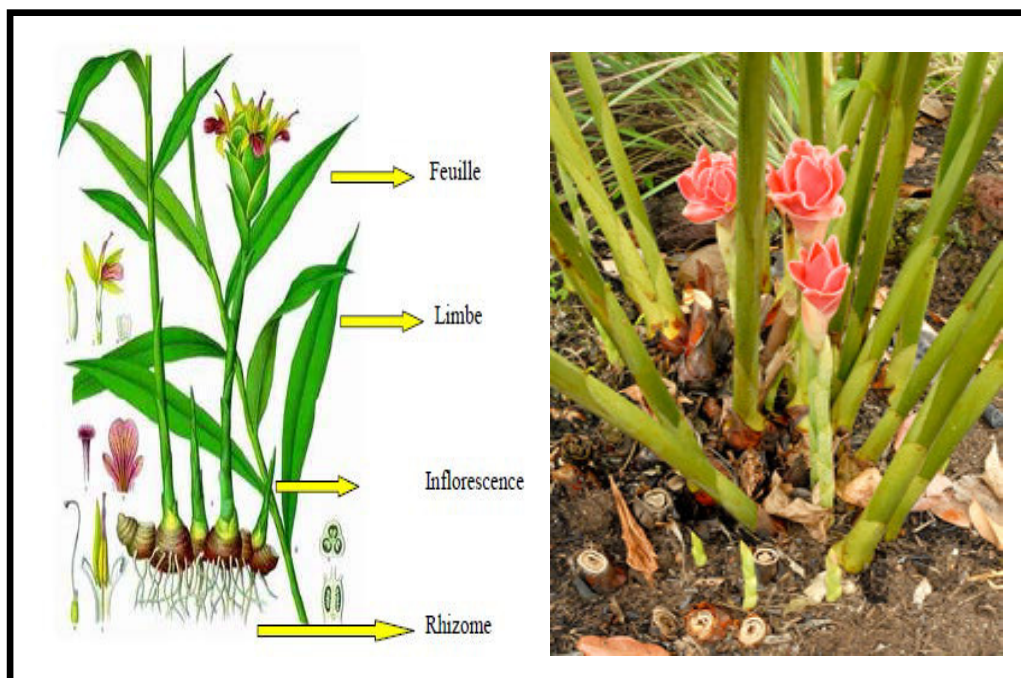


Figure II.1 : Inflorescence de gingembre

La plantation se fait dans les régions où le thermomètre ne descend pas en dessous de (-15 °C) en hiver, choisissez un endroit ensoleillé et à l'abri des vents, en sol riche et drainé. Cette plante tropicale, en principe, ne se cultive pas sous nos climats, mais les amateurs ne se

laissent pas arrêter pour si peu : il est possible d'en faire pousser en pot c'est la meilleure époque c'est fin d'hiver (février, mars) lorsque la tige jaunit, en fin d'automne, on peut récolter les rhizomes on compte environ huit à dix mois après la plantation, tout en laissant en terre pour la culture de l'année suivante. On peut récolter les racines au bout de six mois, lorsqu'elles sont plus jeunes, légèrement citronnées, tendres, moins piquantes [36].

II.3. LES DIFFERENTES FORMES DE GINGEMBRE

On trouve le rhizome préparé, et conservé par de nombreuses manières :

- **Gingembre vert** : Rhizome frais et entier. Il possède une note citronnée, camphrée qui s'atténue au séchage et alors seul reste le piquant.
- **Gingembre jeune** : Rhizome de gingembre immature, très parfumé et juteux
- **Gingembre gris, noir** : Rhizome sec non pelé.
- **Gingembre blanc** : Rhizome pelé et sec, moins aromatique que le gris mais plus piquant.
- **En poudre** : L'un des précédents moulu, mais il s'évente rapidement et est facilement frêlable [36].

II.4. UTILISATION EN CUISINE

Le gingembre possède une saveur exceptionnelle et confère une note délicieusement orientale à n'importe quel plat. Il est utilisé comme épice à cause de son arôme délicat et sa saveur plus ou moins chaude. Le gingembre est riche en enzymes protéolytiques, les rhizomes de gingembre frais produisent un effet d'attendrissement de la viande cuite. L'enzyme en question, la zingibaine, s'ajoute à la liste des enzymes protéolytiques issues de plantes telle que la papaïne

II.5. CONSTITUANTS CHIMIQUES DE GINGEMBRE

Les constituants du gingembre sont nombreux et varient selon l'origine de la plante et l'état fraîche ou séchée [37].

Le rhizome de gingembre est très riche en amidon, contient aussi des protéines, lipides, hydrates de carbone, minéraux (Fe, Mg, K, Ca...), vitamines (B1, B2, B3 et C) et des enzymes protéolytiques appelés zingibaine [38].

Le rhizome de gingembre contient aussi une huile essentielle, sa composition varie de façon importante selon les méthodes d'extraction et l'origine géographique [37].

II-5-1-Composition chimique de l'huile essentielle de *Zingiber officinale* dans le monde.

L'huile essentielle de rhizome gingembre sec produites à l'échelle industrielle en Asie et en Amérique son vendues sur le marché mondial, pour des applications dans les industries agroalimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques ca composition chimique majeures représenter par la tableaux II-1 . En Algérie, la culture et la recherche sur les propriétés de cette plante miracle sont mal connues, et il ne se trouve dans notre marché que le gingembre chinois.

Tableau II.1 : Compositions chimiques majeures de l'huile essentielle de *Zingiber officinale* Roscoe dans le monde [39-43] .

Payes Les Composés	Chine [39]	Inde [40]	Madagascar [41]	Cameroun [42]	Algérie [43]
α -zingibérène	21, 26	9, 5	6, 06	3, 61	24, 26
Géranial	9, 9	25, 9	4, 5	32, 87	9, 34
Géraniol	9, 4	3, 4	--	0, 05	11, 0.2
β -bisabolène	7, 9	tr	3, 22	0, 94	9, 09
Nérol	7, 1	--	0.60	0, 15	9, 34
α -terpinéol	5, 6	0.9	9, 00	1, 83	8, 5
1.8-cinéole	6, 2	1, 9	8, 7	8, 2	7, 66

II.6. PROPRIETES PHARMACOLOGIQUES

Les rhizomes de gingembre ont différentes propriétés pharmacologiques. Ils présentent des effets gastro-intestinaux, cardiovasculaires, antiarthritiques et antirhumatismaux, antiscorbutique, antimigraineux, antipyrétiques, analgésiques ainsi que des effets antagonistes envers la sérotonine. Le gingembre présente également une activité anti-tumorale, antiparasitaire, antivirale, anti-inflammatoire, anti-oxydante, anticancéreuse, cholagogue, antiulcéreux et une action thermogénique. Le gingembre est aussi utilisé pour prévenir et soulager les nausées et vomissements associés au mal des transports, au mal de mer, à la grossesse ainsi qu'aux nausées et vomissements postopératoires et aux nausées provoquées par la chimiothérapie [35].

III. COLORANTS

Depuis la découverte des premiers colorants en 1856, l'industrie des colorants synthétiques aujourd'hui compte plus de 10.000 colorants. Il a été donc nécessaire d'avoir un système de classification. Celui-ci constitue l'index des couleurs. Dans ce système, chaque colorant commercialement disponible est classé selon son nom. Ses caractéristiques essentielles telles que formule chimique, couleur et nuance, résistance à la lumière, aux solvants, à la chaleur et à différents agents chimiques y sont décrites ainsi que ses principaux domaines d'utilisation [44].

Le colorant est une substance capable d'apporter une coloration à un support en s'y fixant cette propriété est fondamentalement liée à la structure et composition chimique de substance [45].

En effet, un colorant est un corps chromogène à une capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible de (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [46].

Les chromophores sont des groupes non saturés présentant des électrons et ou des doublets libres d'électrons, situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. Les molécules de colorants possèdent aussi, souvent, des groupes dits autochromes qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore. Le changement de coloration est dû à la formation des doublets libres de l'autochrome [44]. Les auteurs ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L [47]. Les colorants peuvent être :

- D'origines synthétiques
- D'origine naturels : Extraits de matières minérales (oxyde de fer..), matières organiques, soit végétale (safran,...) ou animale (pourpre,...) .

Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [44].

III.1. CLASSIFICATION DES COLORANTS

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leurs solubilités [48].

III.1.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore .nous distinguons :

- **Les colorants azoïques** sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 70 % de la production mondiale [49].
- **Les colorants indigoïdes** sont extraits des feuilles d'indigotier. La première synthèse de l'indigo fut réalisée par le laboratoire de Von Bayer et Heumann. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques et en confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [50].
- **Les colorants anthraquinoniques:** d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques, cette famille de colorants couvre 30 % de la production mondiale. Leur formule générale dérive de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [44].
- **Les phtalocyanines** ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, ..) [50].
- **Les colorants nitrés et nitrosés** Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire qui est caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [44].

III.1.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type

ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [47].

Dans le **tableau III.1** on représente les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

Tableau III.1 : Les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [47].

Classe de colorant	Description
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux.
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	non hydrosoluble
-Réactifs <i>- azoïque</i>	-Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant - Insoluble dans l'eau
-Soufré -De Cuve	-Composés organiques contenant du soufre -Insoluble dans l'eau ; les colorant les plus anciens, plus complexe chimiquement.

Dans notre étude, nous avons choisi de traiter par adsorption sur une biomasse une eau contenant un colorant de classe basique (cationique).

III.2. TOXICITE DES COLORANTS ET IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700.000 tonnes / an, dont 140.000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection. Ces rejets sont composés de biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et traces de métaux, sont toxiques pour la majorité des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur

composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles [51].

III.2.1. Toxicité des colorants azoïques

La toxicité des colorants azoïques n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observé chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à la leur exposition prolongée aux colorants azoïques [52]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [53].

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines [54]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [55].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3, 1 µg / L en colorant azoïque dans l'eau potable [56].

III.2.2. Danger environnemental

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité importante peuvent devenir toxiques et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau. L'accumulation des matières colorantes dans les cours d'eau induit l'apparition de colorations anormales [57]. On a évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 g /L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques et provoquant indirectement un préjudice pour la pisciculture [58].

III.3. PROCÉDES D'ÉLIMINATION DES COLORANTS

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes des colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le traitement des

rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide – liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [59], Kurbus *et al* [60], se divisent en trois types: (physique, chimique et biologique).

III.3.1- Méthode biologique

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique. Les procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [61].

III.3.2. Traitement physique-chimique

La **coagulation-floculation** est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène et la couleur avant d'un traitement biologique. Des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les coagulants inorganiques donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [62]. Ces procédés génèrent des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation [63].

III.3.3. Méthodes Chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non

toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue [64] :

- **Les procédés classiques d'oxydation chimique** : sont basés sur l'ajout d'un agent (comme Cl_2 , O_2 , H_2O_2 .) oxydant dans la solution à traiter.
- **Les procédés d'oxydation avancée** : Les techniques d'oxydation avancée TOA sont des procédés de traitement des effluents aussi bien liquides que gazeux qui ont connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles permettent la minéralisation totale de polluants en CO_2 , H_2O et acides minéraux correspondant [65].

Ces techniques présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions douces de pression et de température, toutes les molécules organiques aussi réfractaires qu'elles soient, peuvent être dégradées jusqu'à leur minéralisation complète [64].

III.3.4. Méthodes physiques

Traiter les eaux demande l'application de techniques différentes. Leur mise en œuvre peut être simultanée ou successive suivant les pollutions mises en jeu dans les eaux à traiter.. Le but étant toujours d'assainir l'eau rejetée ou utilisée afin qu'elle soit compatible avec l'environnement ou l'usage que l'on compte en faire. Ces techniques physiques peuvent être par adsorption ; filtration.

III.3.4.1. Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques [66].

III.3.4.2. Adsorption sur charbon actif

Lors de l'adsorption, le colorant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est le plus communément utilisé pour réduire la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, dispersés, de cuve et réactifs). De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures de régénération et de post-traitement des déchets solides onéreuses. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus en décharges et des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des composés organiques qui peuvent lixivier avec le temps [66].

IV.1. BIOSORPTION

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques comme adsorbants ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption, utilisée pour le traitement des effluents contenant des colorants[33].

Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitements conventionnels sont surtout son faible coût, son rendement élevé, la minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, la régénération du biosorbant, aucune condition nutritive additionnelle, etc [55].

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel une substance (soluté ou adsorbât) présente dans une solution est extraite de la phase liquide ou gazeuse et concentrée sur la surface d'un matériau solide (adsorbant). Cette séparation peut se faire selon deux types de mécanisme [67].

IV.1.1. L'adsorption physique (physisorption)

La physisorption est la fixation des molécules d'adsorbât sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de type de Van der Waals ,et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Il n'y a aucune interaction chimique des molécules adsorbées, l'adsorption peut se faire en plusieurs couches (les molécules de la première couche sont les sites d'adsorption pour celles de la deuxième couche). Selon Sun (Sun L.M *et al.*2003), l'adsorption physique se produit sans modification de la structure du matériau et est parfaitement réversible [67]. Les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en augmentant la température [66].

IV.1.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption se réalise avec formation de liaisons de valence entre les molécules d'adsorbât et les groupements chimiques présents à la surface de l'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de la physisorption, le phénomène pouvant être irréversible. L'adsorption chimique qui met en jeu un échange d'électrons entre la surface du solide et les molécules adsorbées – comme dans le cas d'une réaction chimique - modifie les propriétés du solide et de la molécule [68].

IV.2. DESCRIPTION DU PHENOMENE D'ADSORPTION

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure (VI.1) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de biosorbant.
- Diffusion externe de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert interne de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- Réaction de biosorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [69].

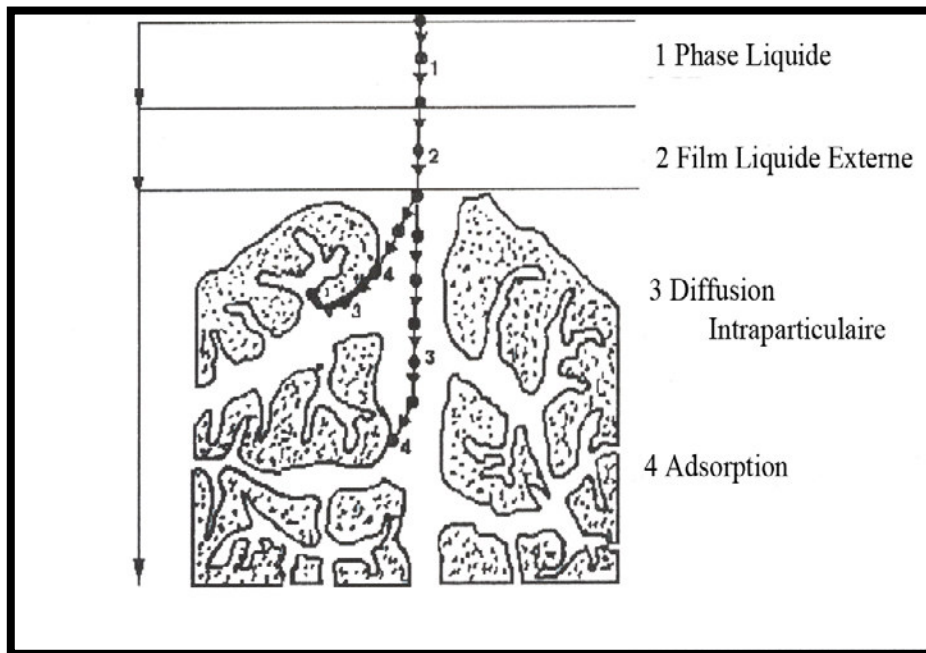


Figure IV.1 : Les étapes de l'adsorption [66] .

IV.3. FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION

Les principaux paramètres régissant le phénomène d'adsorption sont [70]:

IV.3.1. Surface spécifique de l'adsorbant

La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface développée en contact avec le milieu fluide (gaz ou liquide), plus la surface est grande plus l'adsorption est meilleure.

IV.3.2. pH du milieu

Le pH conditionne la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre).

IV.3.3. La température

La température est un paramètre thermodynamique important dans l'adsorption, car elle peut modifier les interactions moléculaires entre une phase fluide et la surface d'un solide.

VI.3.4. La nature de l'adsorbant

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les molécules polaires et les solides non polaires adsorbent de préférence des substances non polaires.

VI.3.5. Concentration du produit à adsorbé

L'équilibre d'adsorption, qui s'établit entre les concentrations de la phase solide et de la Phase liquide, dépend de la concentration initiale des substances adsorbables.

VI.3.6. Temps de contact

Pour atteindre l'équilibre, il faut que le temps de contact entre les deux phases adsorbant et adsorbât, soit suffisant ; le temps de contact perçoit aussi la vitesse d'adsorption.

IV.4. TYPES D'ISOTHERMES D'ADSORPTION

La capacité d'adsorption des biosorbant pour un soluté ou différents composants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbât-adsorbant, afin de concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. L'étude expérimentale des variations de concentration d'un polluant ou composé permet de déterminer des isothermes d'adsorption. Les isothermes d'adsorption peuvent être définies comme l'ensemble des états d'équilibre d'adsorption, à une température donnée. Lorsque l'adsorption a lieu, il s'établit un équilibre entre les molécules adsorbées et les molécules en solution en présence du solide, soit un équilibre adsorbât-adsorbant. L'isotherme d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mole/ g) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mole/ L) [66].

Les isothermes d'adsorption en phase liquide (Figure IV.2) peuvent être classées en quatre types (classification de GILES) : S, L, H et C. Les sous-groupes de chaque type concernent le comportement aux concentrations élevées, la forme obtenue peut dépendre du système matériau adsorbant/soluté et des conditions expérimentales.

Type S décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbât-adsorbât est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbât. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés et obtenus dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents

Type L (Isotherme de Langmuir) suggère une saturation progressive du solide. Les isothermes de Langmuir permettent d'expliquer les interactions chimiques et/ou physiques (ou les deux) entre les molécules de solutés et l'adsorbant. Ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire, avec l'affinité relativement élevée entre l'adsorbât et l'adsorbant,

Type H décrit une interaction forte entre adsorbât et adsorbant et représente un cas extrême du type L, pour lequel la pente est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé a une grande affinité pour la phase solide.

Type C, décrit une affinité relativement constante des adsorbats pour l'adsorbant. Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et celle en solution est constante, quelle que soit la concentration [71].

Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques.

Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption dans une plage étendue de concentrations et de températures. En pratique, il est toujours recommandé de rechercher et d'utiliser des modèles ayant à la fois des significations physiques, des consistances aux lois fondamentales thermodynamiques et des facilités de traitement numérique. Le dernier aspect est particulièrement important pour les simulations des procédés d'adsorption [66].

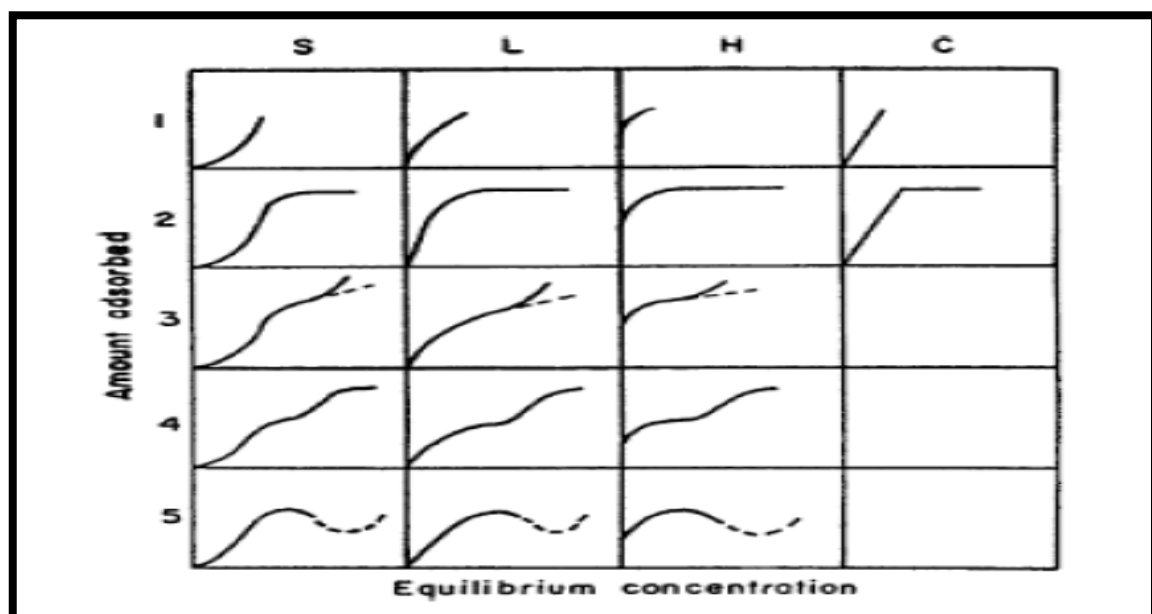


Figure IV- 2: Classification des isothermes de la biosorption.(Giles C.H. *et al.*, 1974)

IV.5. MODILISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Il s'agit d'un équilibre entre les molécules d'adsorbât fixées et celles restées libres dans la phase liquide. L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbât dans la phase liquide (C_e) et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs auteurs ont élaboré des formulations mathématiques [72].

IV.5.1. Isotherme de Freundlich

Ce modèle décrit que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie restant constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle, fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie également exponentiellement. Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique [73].

Ce modèle est décrit par la formule empirique suivante [74].

$$q_e = k(C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{IV.1})$$

Où n et K : associés respectivement à l'affinité du système et à la capacité d'adsorption.

La linéarisation de cette équation conduit à l'équation (IV.2) permettant de déduire les constantes de Freundlich K et n représentant respectivement la constante d'adsorption et l'intensité de la réaction.

q_e : Quantité du soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre

C_e : Concentration de la solution adsorbée à l'équilibre

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{IV.2})$$

IV.5.2. Isotherme de Langmuir

Le modèle théorique proposé par Langmuir décrit une isotherme d'adsorption en couche mono moléculaire basé sur les hypothèses suivantes [75].

- L'adsorption se produit en monocouche seulement.
- Chacun de ses sites d'adsorption sont énergiquement équivalents et ne peuvent contenir qu'une seule molécule d'adsorbât par site.
- la surface de l'adsorption est homogène.
- l'absence d'interaction entre les molécules adsorbées.
- l'adsorption est réversible.

L'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{IV.3})$$

Avec : **b** : Constante de Langmuir ; **q_m** : Capacité maximale d'adsorption

La linéarisation de cette équation est donnée par l'équation suivante

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{IV.4})$$

Les caractéristiques essentielles des isothermes qui obéissent au modèle de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle R_L donnée par l'équation

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (\text{IV.5})$$

Où : **b** : Constante de Langmuir (L/mg) ; **C₀** : Concentration initiale (mg/L).

Cette constante décrit le type d'isotherme, en effet l'adsorption est :

Tableau IV-1 : Isotherme Langmuir- constante R_L affinité adsorbât-adsorbant.

Favorable	Défavorable	Linéaire	Irréversible
$0 < R_L < 1.$	$R_L > 1.$	$R_L = 1.$	$R_L = 0$

IV.5.3. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme elle est appliquée dans l'équation de Freundlich [76].

Il est généralement présenté par l'équation (IV.6)

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (A_T C_e) \quad (\text{IV.6})$$

et sa linéarisation est donnée par l'équation (IV-7)

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (\text{IV.7})$$

Où : **b** et **A_T** sont des constantes d'isotherme de Temkin,

R: Constante des gaz parfaits (8,314 K J/ mole),

C_e: Concentration à l'équilibre des ions métallique (mg / l)

T : Température absolue (K)

IV.5.4. Isotherme de Dubinin – Raduskevich (1960).

Ce modèle est basé sur la théorie du potentiel formulée par Polanyi. Raduskevich et Dubinin (D-R), et généralement applicable pour distinguer entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Le modèle de (D-R) est défini par l'équation (IV-8) et sa linéarisation est donnée par l'équation (IV-9) [77].

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{IV.8})$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{IV.9})$$

Avec : β : Coefficient d'activité relié à l'énergie d'adsorption (mole²/kJ).

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mole/g).

q_m : Capacité d'adsorption d'une mono couche (mg/g).

ε : Potentiel de Polanyi.

Le potentiel de Polanyi ε est donné par [78]:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{IV.10})$$

Avec : R : Constante des gaz parfaits (8,32 J/mole K) ; T : Température (K) ; C_e : Concentration à l'équilibre (mole /L).

La détermination de q_0 et β est faite par l'exploitation de la droite en portant $\ln q_e$ en fonction de ε .

IV.6. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

L'équilibre d'adsorption dépend de la vitesse de transfert. On admet que se sont les étapes de transfert de masse externe et du transfert de masse interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption, il existe plusieurs modèles dans la littérature qui permettent de décrire la cinétique d'adsorption [79].

IV.6.1. Modèle du pseudo premier ordre

Lagergren (1898) [80] a proposé, pour une cinétique du premier ordre, l'équation (IV.11) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{IV.11})$$

Avec : q_e : Quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

q_t : Quantité du soluté adsorbée au temps t (mg/g) ;

t : Temps (min) ;

k_1 : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (IV.11) donnée par l'équation (IV.12) permet de déduire la constante de vitesse d'adsorption k_1 qui se détermine à partir de la pente du droit représentant $\log(q_e - q_t)$ en fonction de temps.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.3} \quad (\text{IV.12})$$

IV.6.2. Modèle du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo second ordre est représenté par l'équation [81]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{IV.13})$$

Où : K_2 : Constante de vitesse du pseudo second ordre en (g/mg min) ;

q_e : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

q_t : Quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

h : Vitesse d'adsorption $h = K_2 q_e^2$ (mg/g min) ;

Après intégration de l'équation pour les conditions aux limites $q_t = 0$ à $t=0$ et $q_t = q_t$ à $t=t$

la forme de l'équation devient (IV-14) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{IV.14})$$

La vitesse initiale d'adsorption, h quand t tends vers 0, peut être définie par l'équation suivante

$$h = k_2 q_e^2 \quad (\text{IV.15})$$

IV.6.3. Le modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est donné par l'équation suivante [82]

$$q_t = \frac{1}{\beta_{el}} \ln(\alpha_{el} \beta_{el}) + \frac{1}{\beta_{el}} \ln t \quad (\text{IV.16})$$

avec : α_{el} : Vitesse d'Elovich (mg/g min)

β_{el} : Constante d'Elovich (g/mg)

IV.6.4. Modèle de transfert de matière intra particulaire

Ce modèle décrit La diffusion intra- particulaire qui permet de déterminer le coefficient de la vitesse diffusion intra- particulaire. Ce phénomène est compliqué car elle peut être influencée par beaucoup de facteurs [83]. Cependant, certaines hypothèses doivent être :

- La diffusion est Fickienne.
- Le coefficient de diffusion est constant pendant l'expérience.
- Aucune étape cinétique ne se produit dans la transfert de matière telle que la réaction chimique, l'évaporation...

Pour la détermination du coefficient de diffusion intra –particulaire, Weber et Morris 1962, ont établi un modèle pour décrire la diffusion intra particulaire qui permet de déterminer le coefficient de la vitesse de diffusion intra-particulaire k_d ($\text{mg/g min}^{0.5}$), 'C' est une constante reliée à l'épaisseur de la couche limite. Le graphe q_t en fonction de $t^{1/2}$ donne une droite ceci indique que le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion intra-particulaire, et donnée par l'équation suivante, si cette droite ne passe pas par l'origine, le processus est complexe et la vitesse d'adsorption peut être limité par d'autre mécanisme [84].

$$q_t = k_d t^{0.5} + c \quad \text{(IV.17)}$$

Avec t : Temps (min) ;

q_t : Capacité d'adsorption au temps t (mg/g).

IV.7. ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION

L'étude thermodynamique sont les valeurs des paramètres thermodynamiques telle que : L'énergie d'activation (E_a), l'énergie libre (ΔG), La variation de l'enthalpie (ΔH°) et de l'entropie (ΔS°) de la sorption d'adsorbat par le biosorbant .proposés : sont calculés à partir des équations IV.(18 à 22):

IV.7.1. Calcul des grandeurs thermodynamiques

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagne' d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) [85]. Les paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS sont calculés par l'équation suivante:

$$\ln k_c = \frac{\Delta S_{ads}^\circ}{R} - \frac{\Delta H_{ads}^\circ}{RT} \quad \text{(IV.18)}$$

Avec : K_c : Coefficient de distribution (ml/g) qui est exprimé par :

$$k_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (\text{IV.19})$$

L'énergie libre ΔG d'adsorption est calculée en utilisant l'équation

$$\Delta G = -RT \ln k_c \quad (\text{IV.20})$$

Où : C_0 : Concentration initiale de polluant (mg/L) ;

C_e : Concentration résiduelle de polluant à l'équilibre (mg/L) ;

ΔS^0_{ads} : Entropie standard de l'adsorption (J/mole. K)

ΔH^0_{ads} : Enthalpie standard de l'adsorption (kJ/mole)

R : Constante des gaz parfait (8,314 J/mole K)

T : Température de solution (K).

IV-7-2 -Calcul de l'énergie d'activation [85]

Pour déterminer l'énergie d'adsorption, nous avons utilisé l'équation d'Arrhenius.

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{IV.21})$$

Avec : k_2 : Constante de vitesse de la réaction d'adsorption deuxième ordre (g/min.mg).

E_a : Energie d'activation (kJ / mole).

R : Constante de gaz (8,314 J/ mole. K).

T : Température de la solution (K).

La forme linéaire de l'équation d'Arrhenius est donnée par l'expression ci-dessous :

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (\text{IV.22})$$

Les valeurs de k_2 sont obtenues à partir du tracé de la courbe t/q en fonction du temps pour chaque température. Par la suite, nous portons sur un graphique la courbe k_2 en fonction de la température.

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous aborderons le matériel et les méthodes. Nous avons préparé la matière végétale pour l'étude de l'extraction des huiles essentielles. L'huile étudiée est extraite à partir des rhizomes de gingembre. Ensuite, nous valoriserons le déchet de l'extraction pour l'élimination d'un colorant textile. Pour cela nous commencerons par la caractérisation physico-chimique du matériau et ensuite par une étude paramétrique.

V-1-Réactifs et solvants

Les solvants, les réactifs et produits chimiques utilisés dans les différentes investigations, ainsi que leur origine et pureté, sont présentés dans le Tableau (V-1).

Tableau V-1: Réactifs utilisés dans les différentes expériences.

Nom chimique	Formule chimique	Nom du laboratoire	Degré de pureté en %
Rouge Maxilon GRL sous forme perle	$C_{18} H_{21} Br N_6$	Contrôle de qualité de la société Vital spa (Bab ezzouar) Alger	2, 36
Soude	Na OH	SIGMA	98
Acide Chlorhydrique	H Cl	AIRLAB	36
Chlorure de sodium	Na Cl	SIGMA-ALDRICH	99, 5

V-1-PROCEDE D'EXTRACTION

V-1-1- Matière végétale

Les rhizomes de gingembre utilisés sont importés de la chine de nature sèche (par China-imports Espace Agro transit). Les rhizomes ont été triés râpés, et broyés pour l'étude d'extraction des huiles essentielles (voir la figure (V-1)).



Figure V-1 : Préparation de la matière végétale

V-1-2 - Modes opératoires d'extraction des huiles essentielles

L'extraction des huiles essentielles de gingembre a été réalisée au sein du laboratoire de Génie de la Réaction, Université de Technologie Houari Boumediene (USTHB), en utilisant la technique hydrodistillation à l'aide d'un dispositif de type **CLEVINGER** (AFNOR, 1981) [86]. Le dispositif expérimental est donné par la figure (V-2). Nous avons procédé de la manière suivante :

- Peser 100 g de rhizome de gingembre sèche.
- Remplir environ 1600 ml d'eau dans un ballon à fond plat.
- Introduire la plante pesée dans un ballon en pyrex de deux litres et verser l'eau déjà remplie à l'intérieur pour immerger cette dernière.
- Surmonter le Clevenger dans le ballon et relier le réfrigérant du Clevenger au robinet
- Mettre l'ensemble dans le chauffe ballon et ouvrir le robinet.
- Attendre environ 210 min après l'apparition de la première goutte pour arrêter la chauffe ballon.

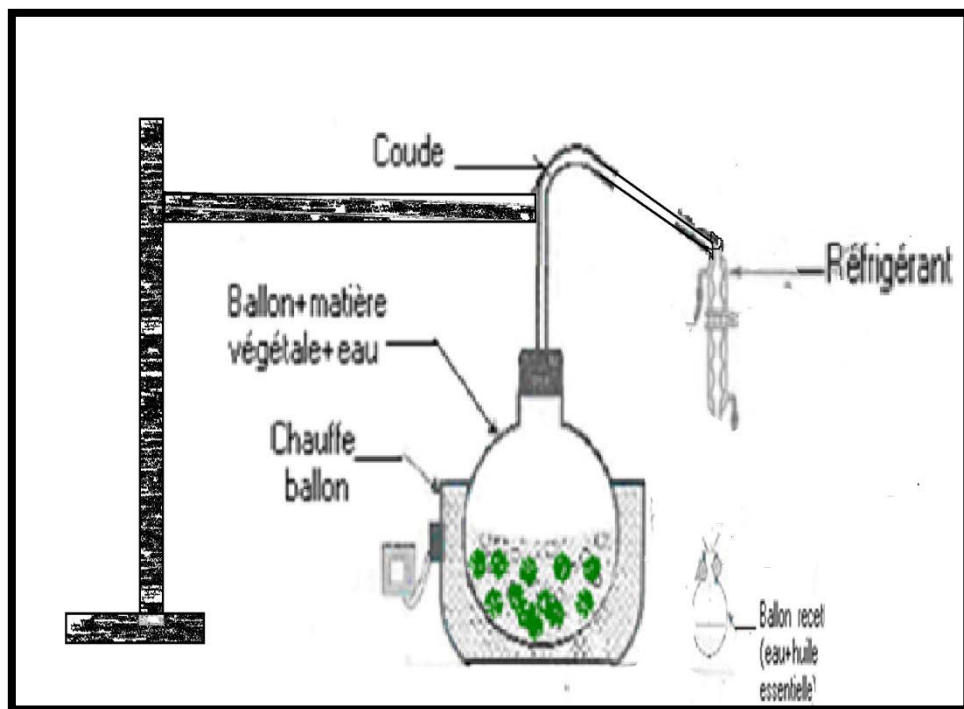
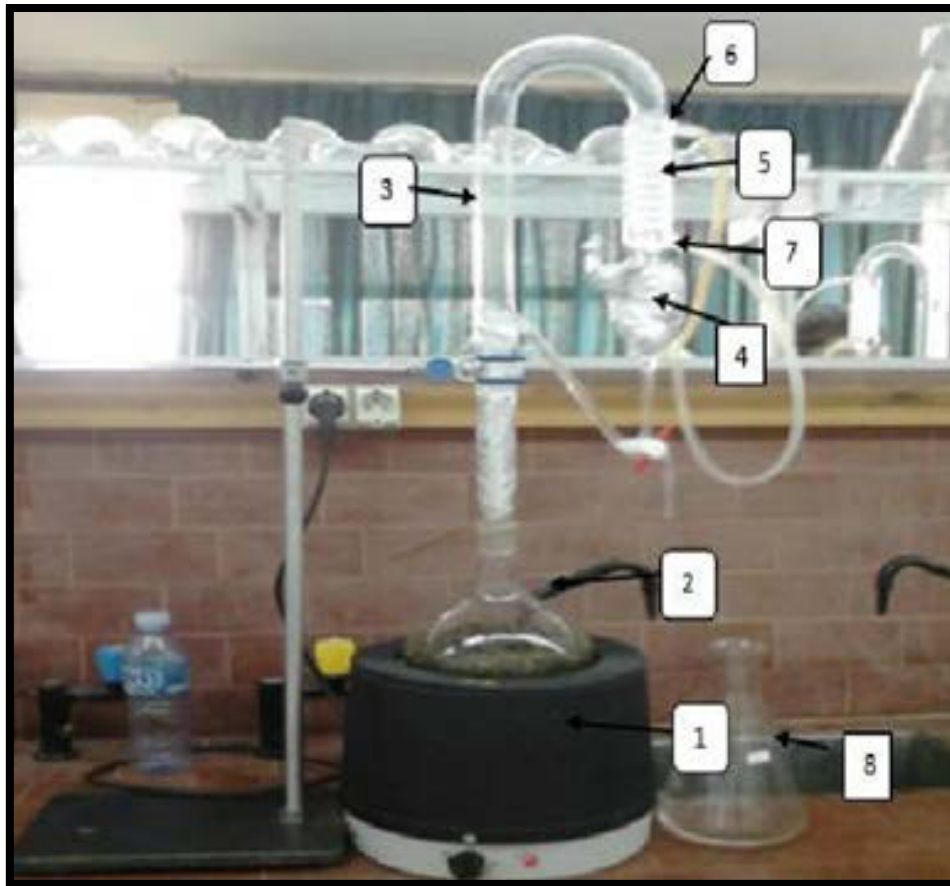


Figure V-2 : Extraction des huiles essentielles de Gingembre par hydrodistillation.

1 : Chauffe ballon, 2 : Ballon contient la matière végétale et d'eau, 3 : Colonne, 4 : Ampoules, 5 : Réfrigérant, 6 ,7: Entrée et sortie d'eau froide, 8 : Hydrolat.

Une fois les échantillons sont extraits, le mélange obtenu est ensuite récupéré dans des ampoules à décanter. Pendant la décantation, nous remarquons l'apparition de deux phases non miscibles une phase aqueuse (**L'hydrolat**), ainsi que une phase organique (**huile essentielle**).

L'huile essentielle de rhizomes de gingembre obtenue est conservée dans des flacons en verre bien fermés pour éviter la vaporisation et stockée au réfrigérateur à 4°C. (Voire la figure-V- 3-(C-d)). Pour chaque étape de décantation (voir la figure V-3-(a-b)), on pèse à l'aide une balance de précision de 0.0005g, la quantité d'huile essentielle

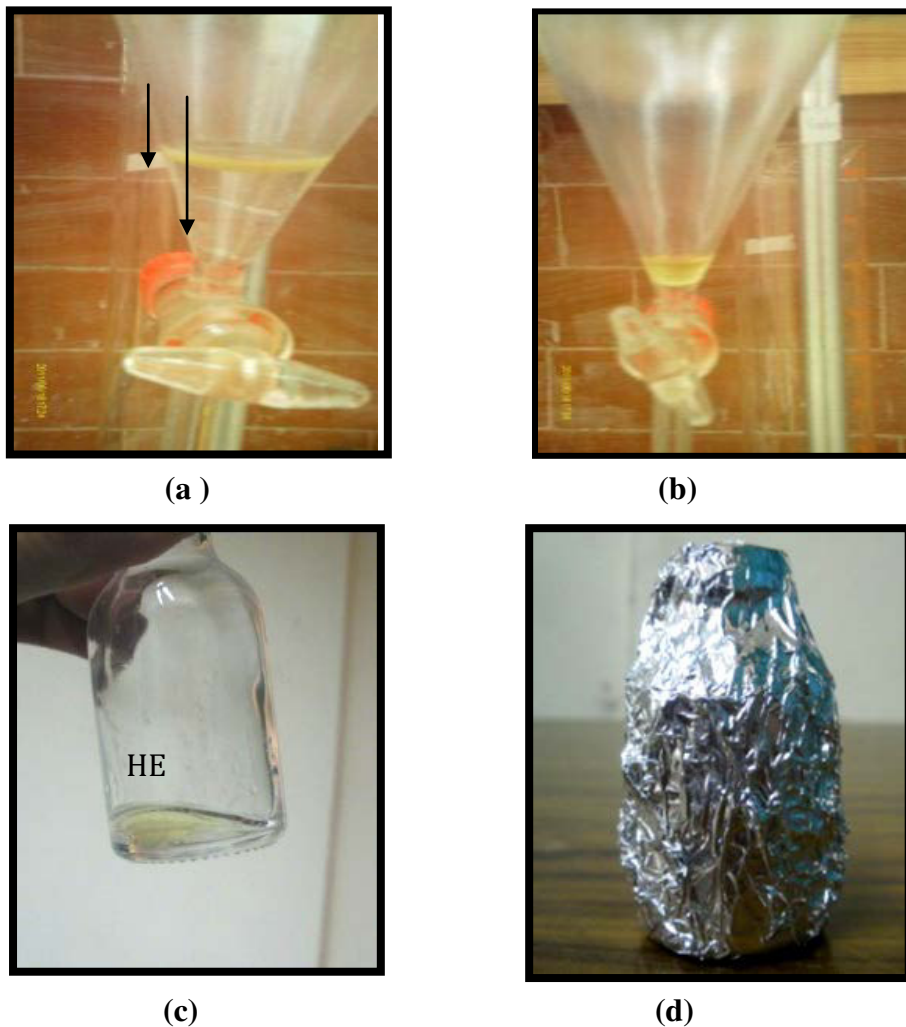


Figure V-3 : Isolation et conservation de l'huile essentielle de gingembre.

V-1-3- Détermination du taux de l'humidité de gingembre sèche

La teneur en eau de rhizome de gingembre a été effectuée par le procédé de séchage. Nous avons pesé des échantillons de 20 g à chaque fois est les mettre dans l'étuve (de 105 °C) et refaire la pesée jusqu'à la stabilisation du poids de la biomasse [5]. Le taux de l'humidité est déterminé par l'équation suivante (V-1) :

$$H\% = \frac{(M_0 - M_1)}{M_0} * 100 \quad (V-1)$$

Pour plusieurs mesures on calcule le taux de l'humidité moyenne par l'équation (V-2)

$$H\% (\text{moy}) = \frac{[\sum_{n=1}^n M_0 - \sum_{n=1}^n M_1]}{\sum_{n=1}^n M_0} \times 100 \quad (V.2)$$

Considérons : M_0 : Masse de la matière végétale humide (g).

M_1 : Masse de la matière végétale sèche (g).

H : Taux d'humidité exprimé en pourcentage (%).

n : Nombre d'essai.

V-1-4- Détermination du rendement en huile essentielle

Le rendement R_d est déterminé par rapport à la matière sèche à l'aide de l'équation suivante (V-3) [87] :

$$R = \frac{M_h}{M_c(1-H)} \times 100 \quad (V.3)$$

Avec M_h : Masse en huile essentielle en (g)

M_c : Masse de la charge en (g)

H : Taux d'humidité exprimé en pourcentage (%)

V-1-5- Analyse des huiles essentielles par la GC/FID

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un appareil de type **CLARUS 580 CHANNEL** [88]. Ce dernier fonctionne avec le logiciel Totalchrom ; il est équipé d'un injecteur type Split ainsi qu'un détecteur à ionisation de flamme. Les conditions analytiques optimales seront regroupées dans le tableau (V-2). Les résultats obtenus seront présentés dans la partie résultat et discussion.

Tableau V-2 : Les conditions optimales pour analyser le rhizome de gingembre par GC/FID

Colonne capillaire	PEG (30m, 25mm, 0.25µm)
Détecteur	FID
Gaz vecteur	Azote
Volume injecté	1 µL
Température d'injection	250 °C
Injecteur	Split
Température du détecteur	250 °C
Programmation de la température	<p>Le graphique illustre la programmation de la température en trois étapes : une phase isotherme à 60 °C, une rampe de chauffage à 2 °C/min jusqu'à 130 °C, une deuxième rampe de chauffage à 4 °C/min jusqu'à 200 °C, et une phase isotherme finale à 200 °C.</p>

V- 1- 6- Analyse des huiles essentielles par GC/MS

Pour la quantification des composés, nous avons utilisé le couplage chromatographie en phase gazeuse -spectrométrie de masse (GC/MS). L'analyse a été réalisée à l'aide d'un appareil de type **GC/MS (Hewlett & Packard 5971A)**. L'association de ces deux techniques permet la séparation et la détection des molécules recherchées. Les conditions analytiques optimales seront représentées dans le tableau (V-3) [88]. Les résultats obtenus seront présentés dans la partie résultat et discussions.

Tableau V-3 : les conditions optimales d'analyse du rhizome de gingembre par GC/MS.

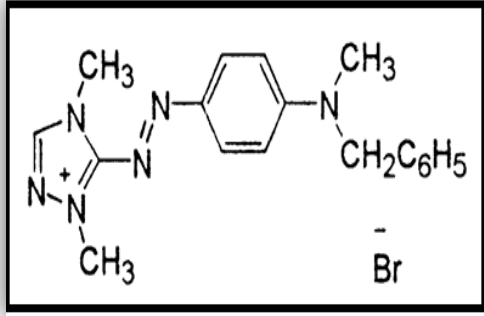
Chromatographie en phase gazeuse GC/MS	
Colonne	HP-30ms, 250 μ m, 0.25mm.
Détecteur	MS
Gaz vecteur	Hélium
Débit du gaz vecteur	0, 5 mL/min
Volume injecté	0, 2 μ L
Température d'injection	250 °C
Injecteur	Split
Température du détecteur	250 °C
Température de la colonne	Palier à 60 °C/8min, T final 280 °C
Spectrométrie de masse	
Modèle	HP(MSD5973)
Température	280°C
Energie d'ionisation	70 eV

V-2- PROCEDE D'ADSORPTION

V-2-1- Adsorbât

L'Adsorbât utilisé dans ce travail est un colorant textile : le Rouge Maxilon GRL-0.1 sous forme de perles. Ces caractéristiques physico-chimiques sont mentionnées dans le tableau (V-4) [89-90].

Tableau V-4 : Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Maxilon (2, 36 %).

Groupe	Colorant cationique
N° Cas	12221-69-1
Description	Colorant textile granules de couleur rouge
Solubilité dans l'eau (g/L)	80
Masse moléculaire (g/mole)	401,3
Longueur d'onde (nm)	530
Formule chimique	<p>$C_{18}H_{21} Br N_6$</p> 

V-2-2- Préparation des solutions

La solution mère en colorant rouge maxilon a été préparée par la dissolution 1 g du colorant dans un 1L d'eau distillée. Les solutions filles ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. La courbe d'étalonnage du colorant a été déterminée.

V- 2 - 3 - Principe de la spectroscopie UV-visible

Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert [91]. Le type d'Appareil utilisé pour cette étude est un spectrophotomètre **UV-1800 SHIMADZU**.

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot C \cdot L \quad (\text{V.4})$$

Avec :

I_0 : Intensité du faisceau incident

I : Intensité du faisceau émergent

C : Concentration de la solution à analyser (mg/ L)

ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

A : Absorbance

L : Epaisseur de cuve en (cm).

V-2 - 4- Courbe d'étalonnage

La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode qui est déterminée par étalonnage. La détermination de la concentration des colorants a été effectuée par le dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible. La longueur d'onde du maximum d'absorption est de 530 nm pour le Rouge Maxilon. L'étalonnage a été réalisé avec des

concentrations en soluté variant de 1mg/L à 500 mg/L

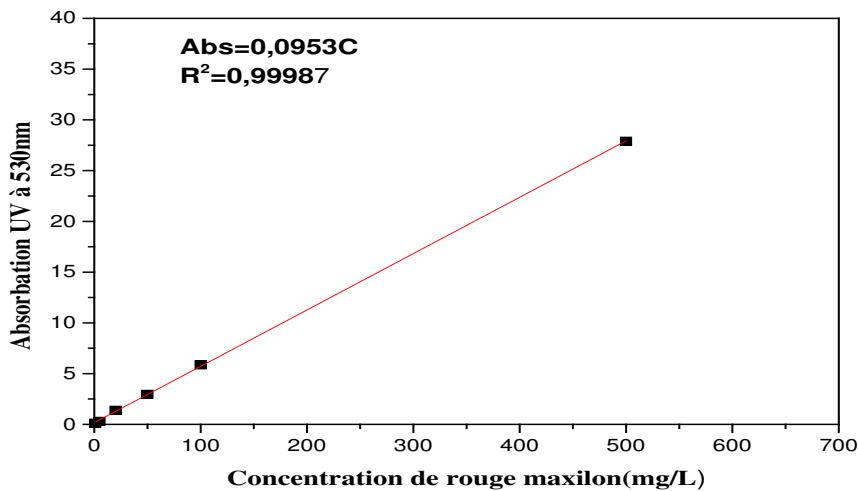


Figure V-4 : Courbe d'étalonnage de rouge maxilon.

Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage, on détermine sa concentration. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité, on effectue des dilutions.

V- 2-5 - Préparation de la biomasse

Après l'extraction, les rhizomes ont été séchés dans l'étuve à 100 °C pendant 24 heures puis broyés et tamisés par des tamis de différents diamètres, 630-800 et 1000 μm puis conservés jusqu'à l'utilisation.

V-2- 6- Caractérisation du biosorbant

La caractérisation de biosorbant a été faite par plusieurs techniques d'analyse physico-chimique.

➤ Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse du biosorbant a été effectuée sur un appareil de type **FEI-QURANTO-600**.

Le principe du MEB est l'étude de la morphologie de notre biosorbant. L'échantillon, sous forme de poudre, est collé à l'aide d'une colle conductrice sur un support. Ce dernier est alors inséré dans la colonne du microscope électronique où un balayage par faisceau d'électron est

effectué. L'intensité issue de ce récepteur module le faisceau qui balaye un écran de télévision en synchronisation avec le faisceau électronique

Les observations effectuées à l'aide d'un microscope sont représentées par les images. Afin de visualiser la structure poreuse du biosorbant, nous avons procédé à des agrandissements de 650 et 1000 fois le réseau des échantillons. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface (mode opératoire voir annexe A).

➤ Spectrophotométrie d'Infrarouge (FTIR)

La méthode d'analyse spectroscopique à infrarouge (IR) permet de mettre en évidence les groupements chimiques des adsorbants. Les spectres IR sont réalisés à l'aide d'un spectromètre (JASCO 3200) sur une gamme 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'adsorption qui lui correspond à une certaine intensité qui varie en général d'un groupement à un autre. Les étapes de manipulation sont les suivantes :

- Fixer le nombre de scans à 40, la résolution, la gamme de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.
- Etalonner l'appareil et rectifier la ligne de base.
- Placer l'échantillon dans le compartiment d'analyse.
- Lancer l'analyse.

➤ Détermination du pH de point de charge nulle pH_{PZC}

Le calcul du pH_{PZC} est très important dans l'étude de phénomènes d'adsorption, notamment lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les biomasses. Ainsi pour déterminer le pH_{PZC} , des essais de pH ont été réalisés par une méthode simple et rapide. La méthode consiste à placer 50 cm^3 de solution de NaCl 0,01 M en matras fermés et d'ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1 M. Dans chaque matras, nous ajoutons 0,5 g d'adsorbant.

Les suspensions doivent être maintenues en agitation constante, à température ambiante, pendant 48 h, afin de déterminer le pH final. Le pH_{PZC} est le point où la courbe pH_{final} vs. $\text{pH}_{\text{initial}}$ intercepte la ligne $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$.

Les résultats de caractérisations de la biomasse sont donnés dans la partie résultat et discussion.

V-2-7- Procédure expérimentale

Toutes les expériences d'adsorption ont été réalisées dans un réacteur, à double parois relié à un bain thermostat pour étude l'effet de la température, comme illustre la figure (V-5).

Une quantité définie du matériau adsorbant préalablement séché (g) ; est mis en suspension dans 200 mL d'une solution aqueuse de colorant rouge maxilon de concentration initiale C_0 (mg/L) ; à pH des solutions et température ambiante.

Les réacteurs ont été disposés sur une plaque d'agitation multipostes à une vitesse d'agitation N (tr/min) permet une bonne mises en contact de l'adsorbant avec la solution. Les échantillons sont prélevés à l'aide d'une seringue à des intervalles de temps prédéterminés, puis sont centrifugés à 4000 tr/min pendant 15 min. L'analyse de la concentration du colorant initial ou résiduelle est effectuée par spectrométrie d'adsorption UV-Visible «**Spectrophotomètre SHIMADZU 1800** » avec une longueur d'onde de 530 nm.



Figure V-5 : Dispositif de la dépollution des eaux par biosorption.

(1): Réacteur ; (2) : Biosorbant en suspension dans la solution (3) : Agitateur.

V-2-8- Etude paramétrique de l'adsorption

L'étude paramétrique du colorant rouge Maxilon en solution sur une surface d'un biosorbant est un équilibre réactionnel dont le rendement est réalisé dans le but de déterminer les conditions opératoires requises pour la fixation maximale de l'adsorbât. Les paramètres étudiés à optimiser dans cette étude sont :

- Influence du temps de contact entre la solution et le biosorbant (minutes)

- Effet du pH de la solution
- Effet de la masse de L'adsorbant (g/L)
- Effet de la vitesse d'agitation (tr/min)
- Effet de la concentration initiale C_0 en colorant dans la solution (mg/L)
- Effet du diamètre de biosorbant (μm)
- Effet de la température du milieu réactionnel ($^{\circ}\text{C}$)

Le rendement de l'élimination du colorant et la capacité d'adsorption sont calculés par les équations V-(5 et 6).

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{V.5})$$

$$q = \frac{(C_0 - C_t).V}{m} \quad (\text{V.6})$$

Avec : q : Capacité d'adsorption (mg/g)

R : Rendement de l'élimination du colorant (%)

V : Volume de la solution (L)

m : Masse de la biomasse (g)

C_t : Concentration résiduelle du colorant à l'instant t (mg/L)

C_0 : Concentration initiale du colorant

V-2-8-1-Effet du temps de contact sous agitation

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité du colorant adsorbé à différents intervalles du temps. Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées.

L'effet du temps de contact pour le colorant rouge maxilon sur le processus de biosorption est réalisé dans la gamme [0-150 min], une température ambiante de 20 ± 1 $^{\circ}\text{C}$; pH initial de la solution reste constant ; avec un volume de 200 mL de solution mis en contact avec 2 g de la biomasse pour deux concentration de colorant 50 et 100 mg/L

V-2-8-2 - Effet du pH initial de la solution sur l'élimination des colorants

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois sur la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme

d'adsorption. Dans cette étude , nous avons étudié l'efficacité d'adsorption de colorant en variant le pH de 2 à 13 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou de soude NaOH (0,1N).

Sous ces conditions, une masse de 2 g de l'adsorbant a été agitée dans 200 mL de la solution colorée à 50 mg/L. Le mélange est maintenu sous une agitation pendant une heure.

V-2-8-3- Effet de la masse d'adsorbant

L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée dans l'intervalle 2–14 g/L pour différentes concentrations 20-50-100 et 500 mg/L permet de déterminer la masse optimale de biosorbant dans des conditions de température ambiante et pH initial de la solution utilisé précédemment.

V-2-8-4- Effet de la vitesse d'agitation

L'agitation permet de maintenir les particules solides en suspension uniforme dans le liquide et de réduire la résistance au transfert de matière autour des particules solides, nous travaillons dans un intervalle de 300 à 800 tr/min.

V-2-8-5- Effet de la granulométrie

Nous avons effectué des essais d'adsorption pour des granulométries suivantes : 600-800 et 1000 μm , pour une masse de biosorbant 6 ; 10 et 12 g et les autres paramètres sont maintenus constants telle que la température ; le p H initial de la solution (pH =7, 8) et la concentration du colorant

V-2-5-6-Effet de température

Pour étudier l'effet de la température, nous utilisons un réacteur à double parois et nous suivons le même protocole utilisé précédemment. Pour une gamme de température de 20 ; 30 ; 40 et 50 °C après avoir optimisé le temps de contact ; la masse ; la concentration et le diamètre de particules.

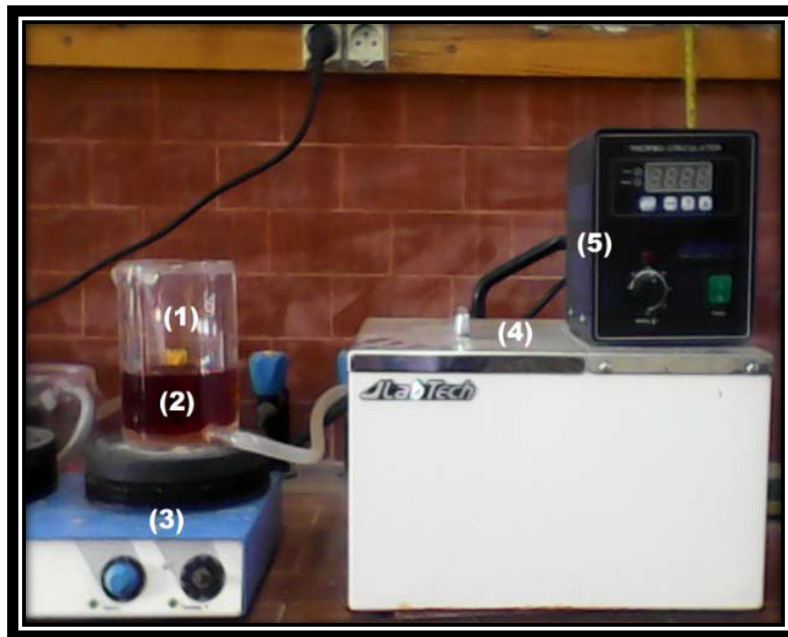


Figure V- 6 : Réacteur à double paroi relié à un bain thermostat.

(1) : Réacteur ; (2) : Biomasse en suspension dans la solution. ; (3) : Agitateur; (4) : Bain thermostat ; (5) : Thermomètre.

V-2-8-7-Effet de la concentration initiale du colorant

Pour étudier l'influence de la concentration du matériau d'adsorbant pour dégrader du colorant, des essais ont été menés avec des concentrations 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 80 ; 90 ; 100-120 -200 et 500 mg/L pour une valeur de la biomasse de 10 g/L et les autres paramètres sont maintenus constants telle que :

- ❖ pH initiale de la solution égale à 7, 8.
- ❖ vitesse d'agitation et 500 tr/ min.
- ❖ température de la solution (20 ± 1 °C).
- ❖ diamètre de matériau et de 600 μm .

Les résultats présentés dans ce chapitre seront divisés en deux parties :

- les résultats des paramètres organoleptiques, taux d'humidité, le rendement de L'extraction ; la cinétique ; et la composition chimique des huiles essentielles.
- les résultats de l'étude d'adsorption de la biomasse du colorant textile.

VI-1-EXTRACTION DES HUILES ESSENTIELLES

VI-1-1- Paramètres Organoleptiques

Les propriétés organoleptiques de l'huile essentielle (HE), obtenues par hydrodistillation de gingembre sont regroupées dans le tableau (VI-1).

Tableau VI-1 : Caractéristiques organoleptiques de l'huile essentielle gingembre.

Propriétés organoleptiques	HE de rhizome de gingembre sèche d'après AFNOR [91]	HE de rhizome gingembre obtenus par l'expérience
Aspect	Liquide limpide Fluide et mobile	Liquide limpide
Couleur	Jaune	Jaune claire
Saveur	Très légèrement piquant	Piquant et rafraichissante
Odeur	Fraiche et épicée	Fraiche et épicée

Les propriétés organoleptiques de l'huile essentielle obtenues caractérisent bien la plante utilisée avec celles trouvées par AFNOR.

VI-1-2 - pH

Le pH d'huile essentielle de gingembre est de 7,86 à température ambiante (20 °C).

VI-1-3- Taux de l'humidité

Pour déterminer le taux d'humidité de la masse végétale, nous avons réalisé plusieurs mesures qui sont calculées par l'équation (V-1) est regroupées dans le tableau suivant le **tableau (VI-2)**.

Tableau (VI-2) : Taux de l'humidité (H %).

M ₀ (g)	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000
M ₁ (g)	18,922	18,723	18,915	18,927	18,811	18,832
H %	5,390	6,385	5,425	5,425	5,945	5,840

On trouve une valeur taux de d'humidité moyen H% (moyen)= **5,983%**

VI-1-4- Rendement de l'extraction de l'huile essentielle de rhizome de gingembre

A la fin de l'étape d'extraction de rhizome de gingembre par hydrodistillation, on obtient une masse moyenne d'huile essentielle de 0,726 g.

Pour la détermination de la valeur du rendement en huile essentielle, nous avons utilisé l'équation (V-3). Avec un temps d'extraction de trois heures et demie, on obtient un rendement d'extraction $R_d = 0,77\%$. Cette valeur est significative en comparant avec celle trouvée par Les travaux de Andraisiherana, Sitraka Mbelania et al., (2010) et Miyazawa, M. et Kameoka, H., (1988) sont respectivement 0,40 % et 0,58 % [92 -93].

VI-1-5- Cinétique d'extraction

Nous avons étudié la cinétique d'extraction de l'huile essentielle par l'hydrodistillation. Pour cela, nous avons récupéré l'huile essentielle en fonction du temps (chaque 30 min pendant 270 min) dans un tube à essai et ensuite, on pèse chaque prise. Nous donnons les masses cumulées de l'huile essentielle recueillies au cours du temps. Les résultats sont regroupés dans tableau 1 (Annexe B). Ainsi nous avons tracé la courbe représentative de la cinétique d'extraction (cf. la figure (VI.1)).

A partir de l'étude cinétique d'extraction de l'huile essentielle étudié, nous pouvons donc en déduire que l'extraction est au-delà de 3 heures pour que les sesquiterpènes, des composés importants, soient en grande concentration dans l'huile essentielle.

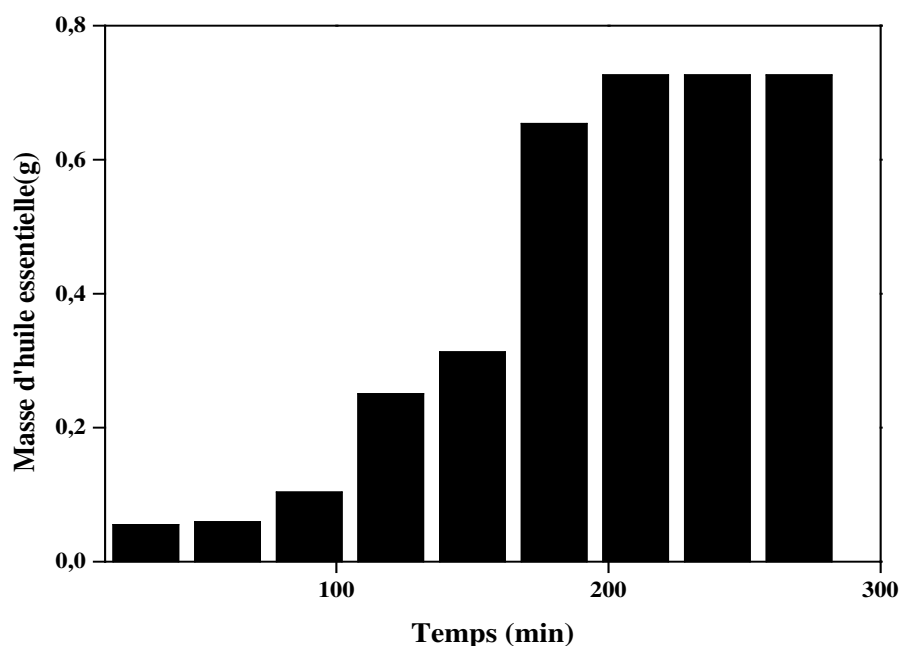


Figure VI-1 : Evolution de la masse d'huile essentielle en fonction du temps.

VI-1 -6- Effet du temps sur le rendement

Cette étude est réalisée dans la gamme (0- 220 min), les rendements de l'extraction d'huile essentielle de la matière végétale sont déterminés. Les résultats sont regroupés dans le tableau 1 (Annexe B) . Une augmentation du rendement d'extraction de 0, 0576 à 0, 726% a été observée en fonction du temps (30 min à 210 min).

Nous pouvons observer que le rendement atteint un maximum après 210 min temps, ce temps correspond alors au moment pour lequel la quantité d'huile reste constante dans le distillat.

L'évolution des rendements d'extraction passe par trois étapes :

- Une première partie relative au chauffage de la matière végétale et correspondant à la montée en température au sein du réacteur, étape durant laquelle aucune extraction d'huile essentielle ne se produit.
- La seconde étape correspond au début de la distillation de l'huile essentielle. Au cours de cette étape, le rendement augmente de façon significative jusqu'à environ 14%.
- Enfin la dernière et troisième étape indique un ralentissement de l'augmentation du rendement avec apparition d'un pseudo palier.

Lors de l'ébullition, la membrane externe ou la cuticule qui constitue les seules barrières à la libération de l'huile essentielle de gingembre, est vite rompue, et les composés volatils sont aussitôt évaporés d'où la courte barrière pour atteindre le pic cumulatif de l'extraction.

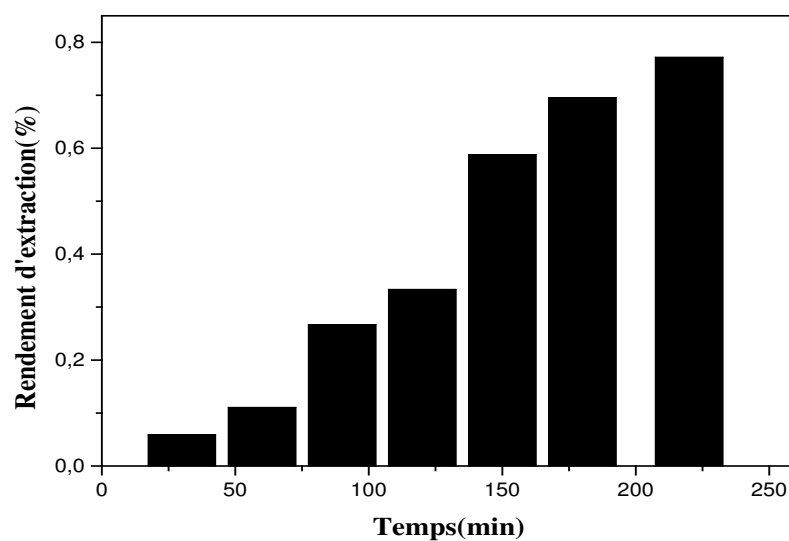
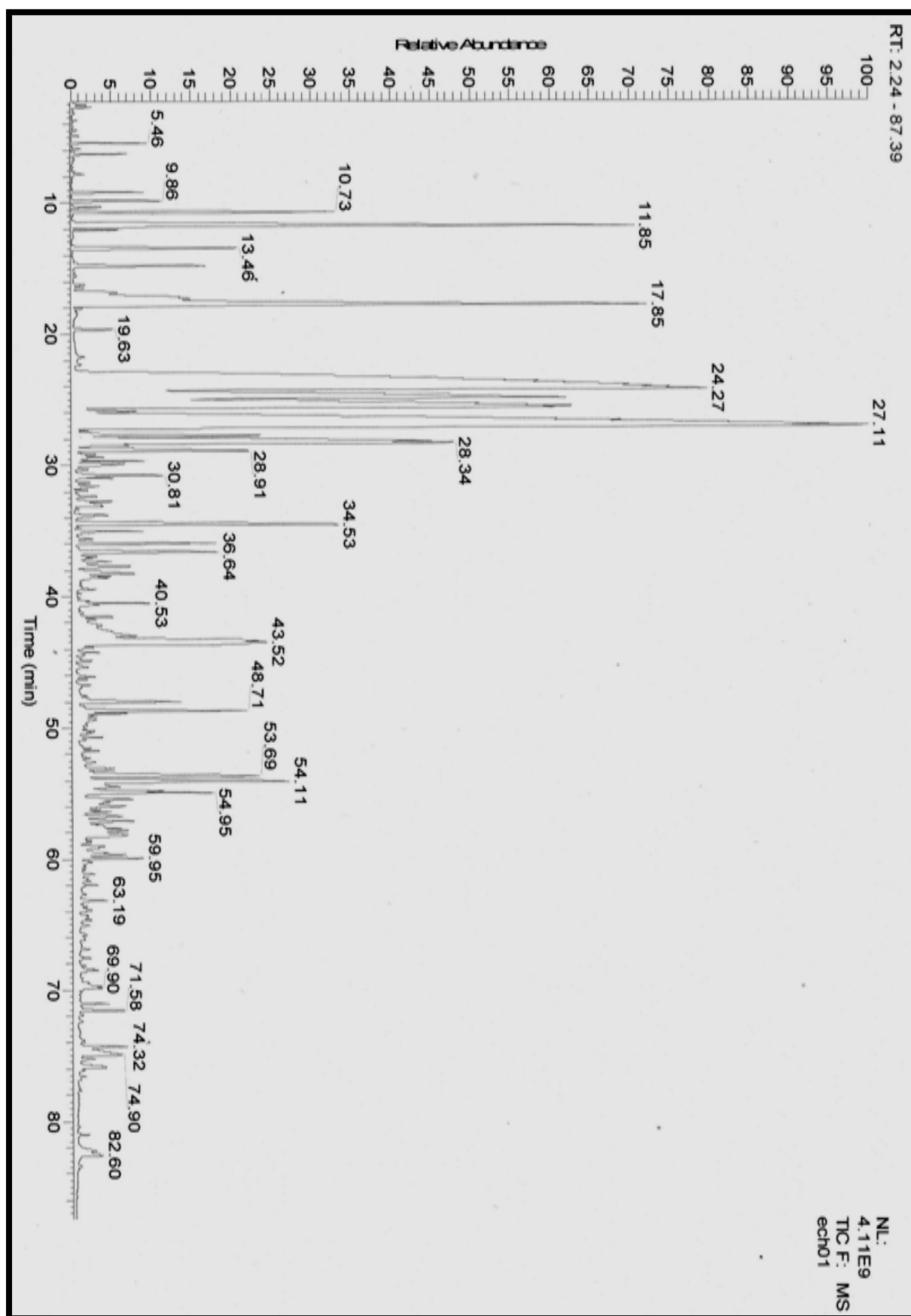


Figure VI-2: Evolution du rendement en huile essentielle de la matière végétale en fonction du temps.

VI-1-7- Compositions chimiques

Le chromatogramme est donné par la figure (VI-3), L'analyse par GC/MS de l'huile essentielle de rhizome de gingembre a révélé la présence d'un certain nombre de pics plus au moins séparés, qui confirme sa bonne qualité. Cette identification a été faite par comparaison des temps de rétention.

Figure VI-3 : Chromatogramme de l'huile essentielle de gingembre obtenu par GC/MS.



La composition chimique d'huile essentielle est déterminée par GC/MS et regroupé dans le tableau (VI-3).

Tableau VI-3 : Principaux Constituants de d'huile essentielle de gingembre sec.

Nom	Rapport massique(%)
α -pinene	0, 19
Camphene	0, 87
β -myrcène	3, 05
zinèol	1, 50
Limonène	2, 40
Sabinène	1, 92
1,8-cineole	6, 53
2-nonanone	5, 09
Linalool	5, 30
Citronellal	4, 50
α -terpinéol	6, 05
Néral	6, 02
Geranial	11, 03
nérol/ géraniol	9, 87
2-tridecanone	1, 50
benzene,1-(1,5-di-Me-4-hexenyl)-4-Me	0, 90
Zingibérène	25, 09
β -bisabolène	7, 02
E- β -farnesene	5, 87
nerolidol	0, 02

Les Composés chimiques majoritaires de l'huile essentielle de gingembre sec qui sont extraites par hydrodistillation avec un temps d'extraction de trois heures et demi sont : Zingibérène (25, 09 %), autres composés chimiques : Monoterpènes (β - bisabolène E- β - farnesène), Monoterpènes (Limonène).

En faisant l'étude comparative concernant. L'analyse qualitative des huiles essentielles de *Zingiber officinale* est obtenue par chromatographie en phase gazeuse couplée à la

spectrométrie de masse (GC/MS), a montré que les composants majeurs pour différents pays est présenté dans le tableau (VI-4). [11-39-40-92].

Tableau VI-4 : Composition chimique majoritaire d'huile essentielle dans les différents pays

n	Nom	Cameroun 2005	Madagascar 2007	Algérie 2012	Chine	HE Etudiée
1	α -pinene	0,94	7,40	-	0,20	1,59
2	Camphene	4,83	22,80	0,04	1,40	0,87
3	β -myrcène	1,15	.	-	0,70	3,05
4	6-Methyl-5-hepten-2-one	1,38	17,09	-	0,40	-
5	Limonene	1,68	9,09	3,10	1,0	2,40
6	sabinene	4,29	7,04	-	tr	1,92
7	1,8-Cineole	8,20	8,70	7,66	6,20	6,53
8	2-Nonanone	0,61	-	-	0,27	-
9	Linalol	3,51	7,11	4,11	1,70	5,30
10	Citronellal	0,88	22,04	-	tr	4,50
11	α -Terpineol	1,83	9,00	8,5	5,60	6,02
12	Néral (citral)	28,92	11,22	7,57	-	6,05
13	Geranial	32,87	4,5	9,34	9,9	11,04
14	Geraniol	0,05	-	11,02	9,4	9,87
15	Nérol	0,15	-	9,34	7,1	9,01
16	2-Tridecanone	0,10	0,90	0,90	-	1,50
17	Benzène	1,36	4,3	2,93	6,75	0,9
18	α -zingibérène	3,61	6,08	24,26	21,8	25,09
19	β -Bisabolène	0,94	3,22	9,09	7,9	7,02
20	E- β -farnesène	2,04	3,14	4,49	-	5,87
21	Nérolidol	0,79	2,01	0,15	0,7	0,02

La composition de l'huile essentielle varie suivant l'origine géographique mais on retrouve des composés odorants comme le zingibérène, Géraniol ; camphène ; bisabolène ; citral ; α -terpinéol et le Linalol.

Cette différences dans la composition chimique de l'huile essentielle issue d'une même plante peut être due aux conditions écologiques subies par la plante (Stockage ; Séchage ; période de récolte ; variété de la plante , temps d'extraction ou à d'autres facteurs.)

On peut conclure que ces composés majoritaires de notre étude de l'huile essentielle à une teneur en α -zingibérène de, β -bisabolène et 1,8-cinéole qui se rapprochent assez de celle des échantillons de la chine.

INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption des résidus d'extraction des huiles essentielles de rhizome de gingembre comme un biosorbant pour élimination du colorant textile rouge maxilon en mode batch. La première partie expérimentale est consacrée à une caractérisation physico-chimique et morphologique suivie d'une étude de l'influence du temps de contact à différents pH qui permet de définir le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. La deuxième partie expérimentale est consacrée à l'étude des isothermes d'équilibre afin d'apprécier la capacité du biosorbant à retenir du colorant rouge maxilon et à la cinétique de différentes conditions opératoires. Les mécanismes mis en jeu à l'interface du biosorbant sont appréhendés *via* une modélisation. La dernière partie expérimentale est consacrée à l'étude paramétrique qui permettra de déterminer les conditions opératoires de fortes influences sur la cinétique et l'équilibre

VI. 2. L'ADSORPTION

VI.2.1. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU BIOSORBANT

VI.2.1.1. Spectrophotométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges pour le colorant rouge maxilon et le biosorbant utilisé avant et après l'adsorption de l'adsorbât (colorant rouge maxilon) sont représentés dans les figures VI-(4,5 et 6).

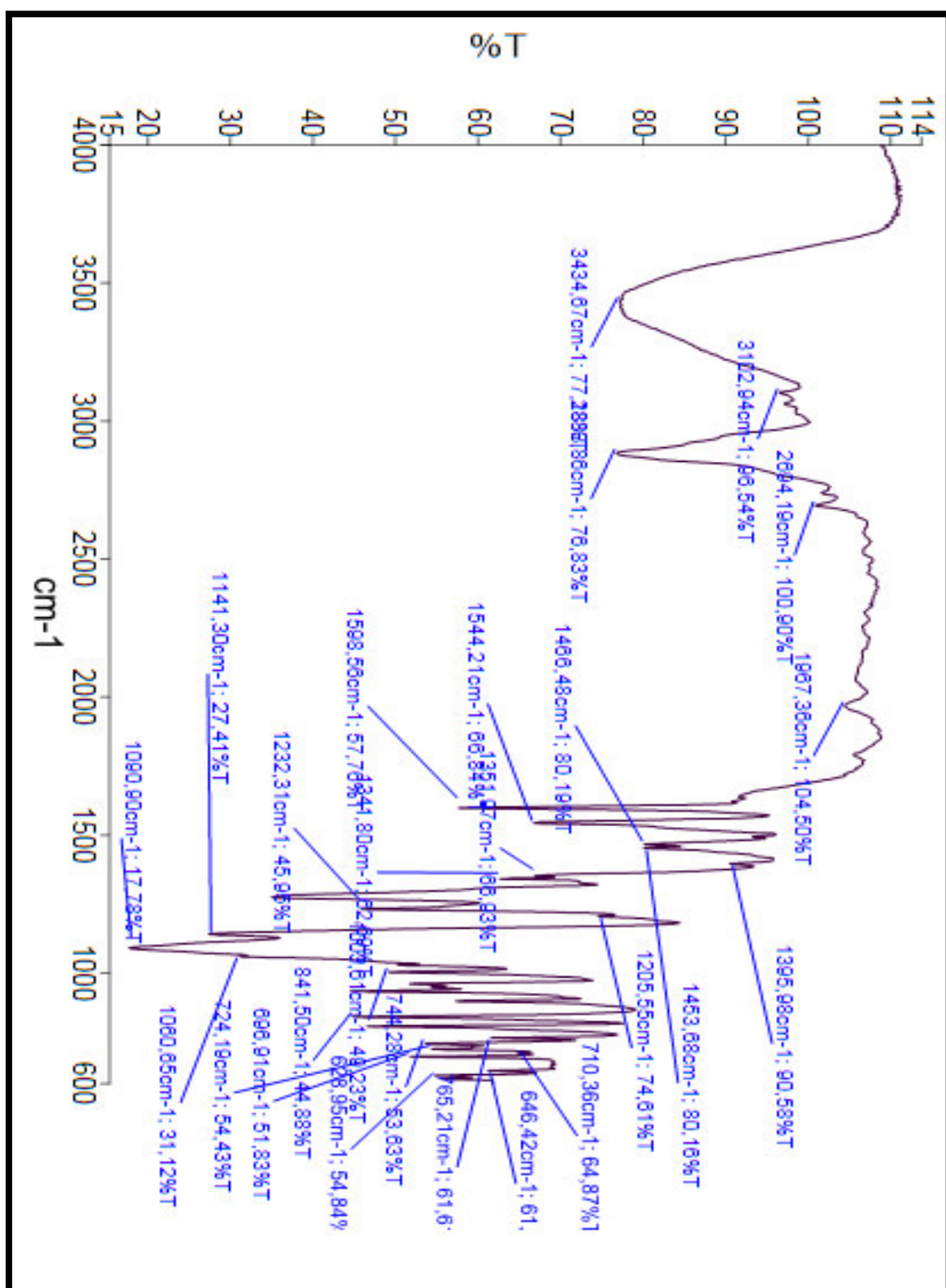


Figure VI.4: Spectre Infrarouge de colorant rouge maxilon.

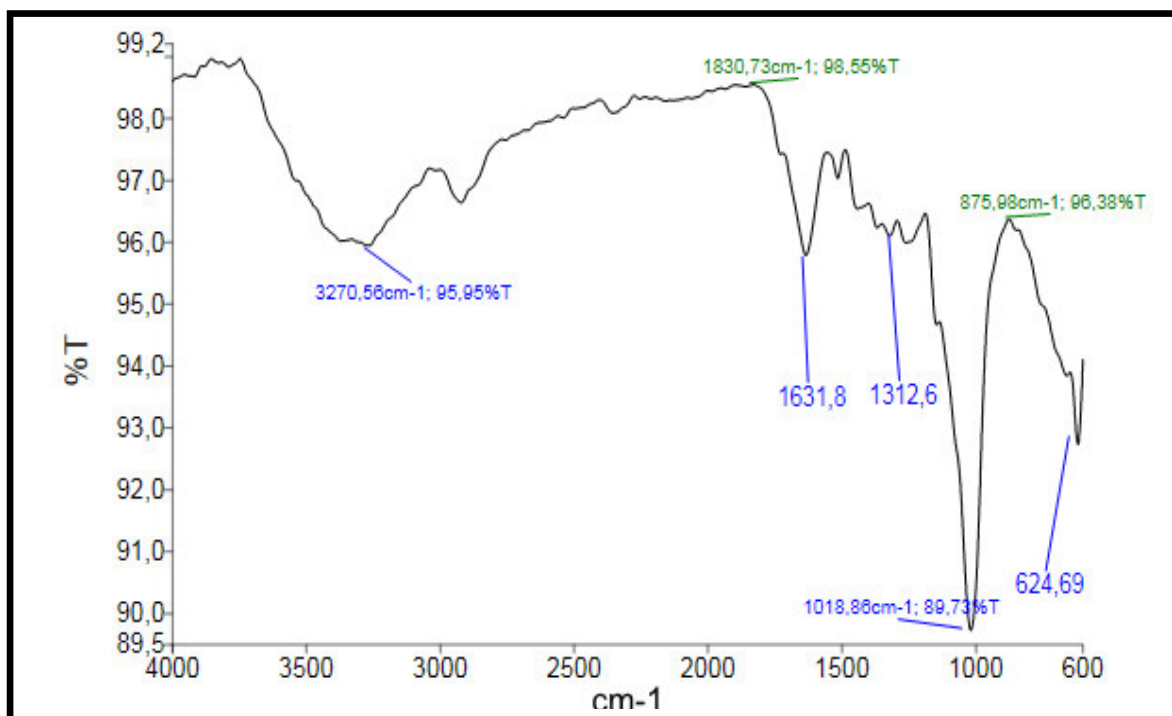


Figure VI-5 : Spectre Infrarouge de gingembre à l'état brut.

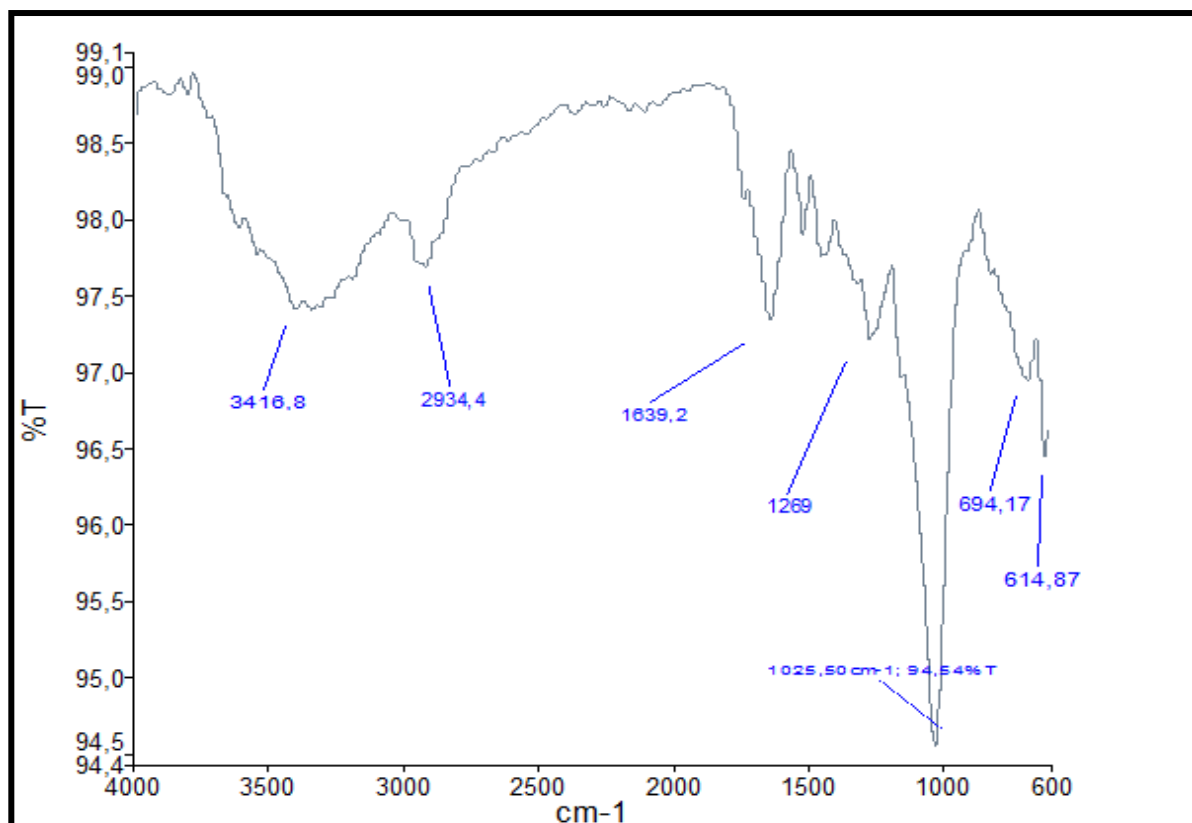


Figure VI-6 : Spectre Infrarouge du colorant rouge maxilon et le biosorbant.

Le spectre montre des bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels présentes dans les matériaux utilisés.

Tableau VI-5 : Présentation des résultats de l'analyse structurale par spectroscopie infrarouge

	Bandes de vibration (cm ⁻¹)	Intensité	Attribution	Classe
Colorant	3434,67	Moyenne à forte	N-H ; Libre, élongation	Amide primaire
	3102, 94	Forte , très large	O-H lié /N-H	Acide carboxylique
	2884, 18	Faible	C-H alcane / O-H acide	C-H
	1887, 38		C-H harmoniques des déformations	C-H
	1544,21	Forte	C= O élongation	Cetones(β -dicétone)
	1466, 48	Moyenne	CH ₂ déformation symétrique	(CH ₂) _n ; n \geq 4
	1395, 88		CH ₃ déformation dans un plan symétrique	Alcanes CH ₃
	1453,88			
	1351,87	Moyenne	O-H déformation dans un plan	Alcool tertiaire
	1232, 31	Forte	C-O	Ether cyclique
	1205, 55	Moyenne à faible	C-O	Squelette carboné, tertiobutyle
	1141, 3	Forte	C-O élongation	Ethers (-CH ₂ -O -C)
	1090, 9		C-O / C-N	Ether
	1060, 55		C-O / C-N	
	841, 5		= C- H	=C-H déformation hors du plan (aromatique)
765, 21	= C - H			

	744, 28	Forte	=C-H	Alcènes
	710, 36	Moyenne		
	698, 91	Forte	≡C-H déformation dans un hors plan	Alcènes Bromé
	646, 42			
	628, 95			
Gingembre	3270, 56	Forte	O-H	
	1830, 73	Faible	C-H harmoniques des déformations	=C-H et C=C benzénique
	1631, 8	Moyenne à forte	n-h ₂	Amine primaire
	1312, 6	Forte	O-H déformation dans le plan	Composé nitro aromatique
	1018, 88	Forte	C-O / C-N	
	875, 98	Moyenne	=C-H déformation hors du plan	1 H
	624, 69	Forte		3 H adjacents
Colorant et gingembre	3415	Moyenne à forte	O-H lié /N-H	Amide primaire
	2934, 4	Faible	C-H	Aliphatique (aldéhydes)
	1639, 2	Forte	C=O élongation	β-dicétone (énolique)
	1269	Moyenne	C-C élongation	Squelette carboné, tertiobutyle
	1025, 5	Forte	C-O / C-N	Ether
	694, 17	Forte	≡C-H déformation dans un hors plan	Alcènes , Bromé
	614, 87	Forte	C-Br élongation	Bromé

Le spectre après biosorption du colorant rouge maxilon par la biomasse rhizome de gingembre montre des changements visibles sur le spectre FTIR ; le changement se traduit par le décalage de certains pics et parfois la disparition de certains pics. Les modifications traduisent le type d'interactions entre les sites actifs de la biomasse et les groupements

fonctionnels du colorant rouge, le mécanisme de cette biosorption est complexe. Il est constitué d'une part des interactions de type électrostatique entre les ions NH_3^+ et N^+ -C-Br les amines et les Brome colorant. D'autre part la formation de liaison hydrogène entre le proton de l'ion ammonium et la fonction œnolique du colorant et le groupement OH de l'acide carboxylique de la biomasse. Il n'est pas exclus de penser à une complexation par le groupement possédant les doublets non liants de l'ion ammonium.

VI.2.1.2. pH de point de charge nulle pH_{PZC} .

La figure VI-7, représente l'évolution du pH final en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout de biomasse correspond au pH_{PZC} de notre biomasse il est de **9,96** ainsi pour des pH supérieurs à cette valeur, la surface est chargée négativement ; alors que, pour des pH inférieurs à 9,96 la surface est chargée positivement [94]. Comme le colorant utilisé est basique, sa dissolution dans l'eau fait libérer des ions colorés de charge positive (cations). La biomasse contient des groupements polaires tels que les hydroxyles ; aussi, la charge électrique du biosorbant dépend du pH du milieu, du fait de l'ionisation de ces groupements fonctionnels de surface a remarqué que la rétention du rouge maxilon sur un biosorbant augmente avec l'augmentation de la charge négative de la surface. Cela s'explique que la rétention est plus remarquable quand le pH dépasse la valeur de 9,9 [95].

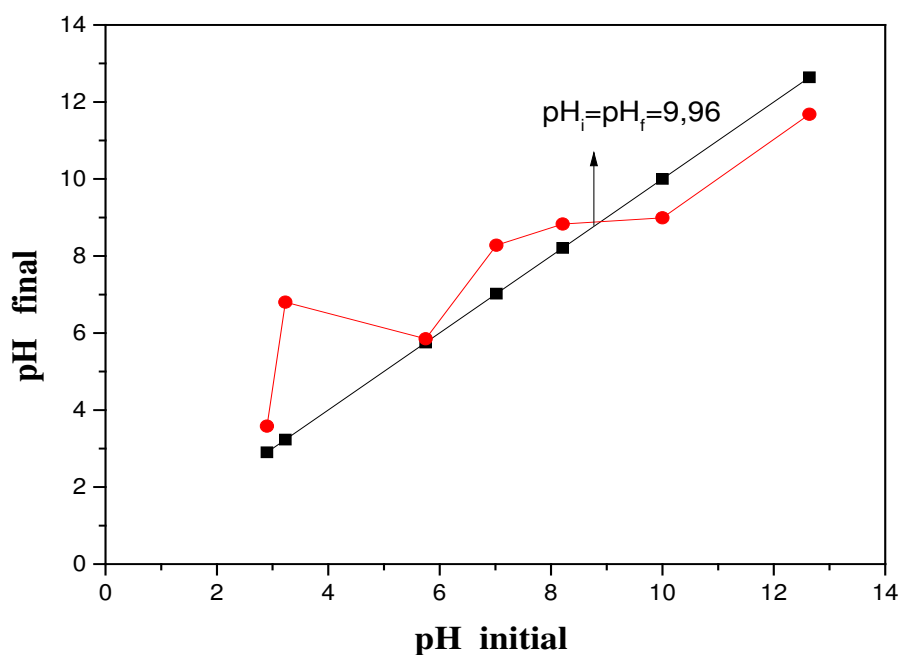
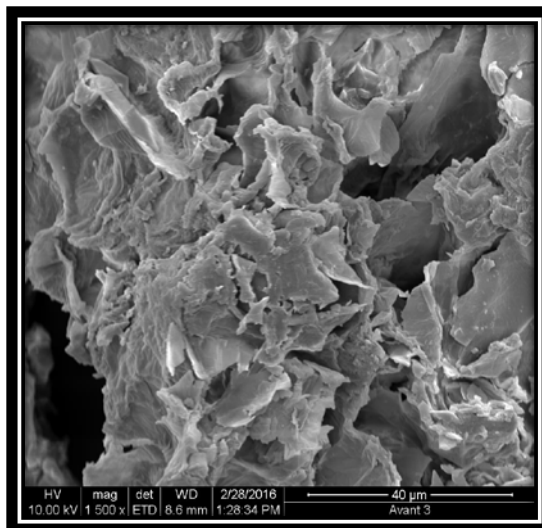


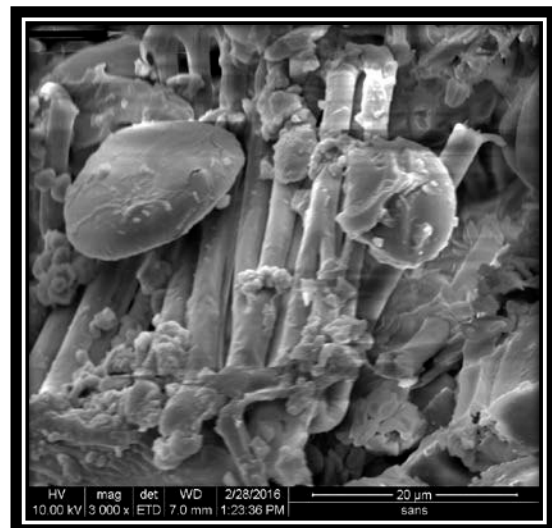
Figure VI-7 : Evolution du pH final en fonction du pH initial ajusté.

VI.2.1.3. Caractérisation structurale de l'adsorbant par microscopie à balayage électronique (MEB)

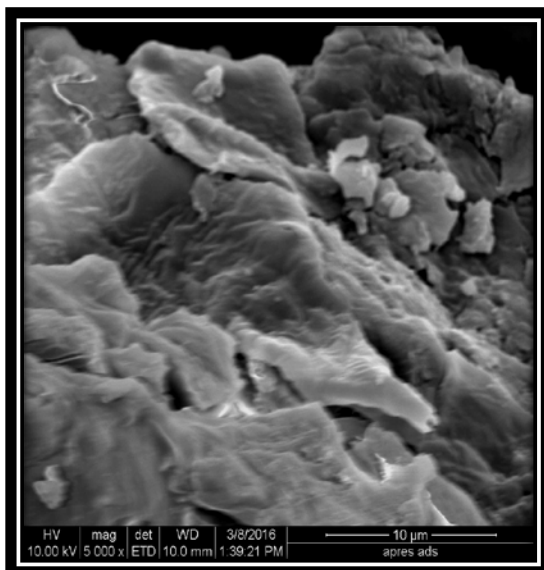
Les analyses montrent que la morphologie de la surface du biosorbant est poreuse et les pores sont sous formes de rectangles et sphères, ce qui montre que la porosité n'est pas homogène. Les images d'analyse de la biomasse après l'adsorption du rouge maxilon sont données par la figure VI-8 (a et b avant l'adsorption c à e après l'adsorption). Les analyses montrent que les pores sont totalement saturés. Les images de MEB du matériau montrent que la surface est toujours hétérogène, irrégulière et poreuse.



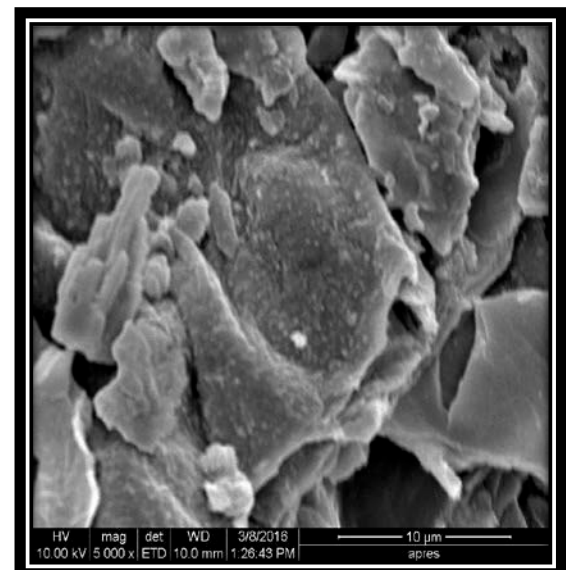
(a)



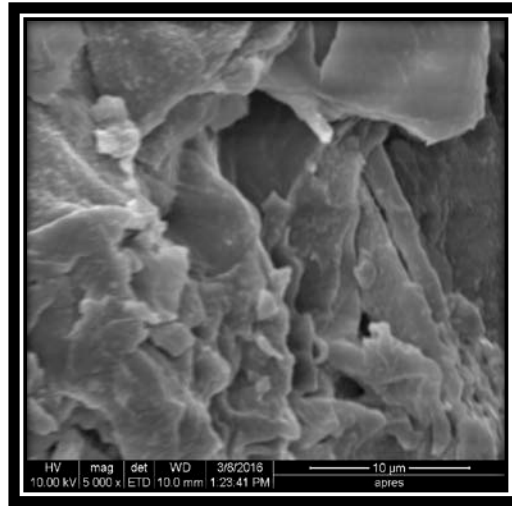
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure VI-8 : Imagerie d'analyse du biosorbant par microscopie électronique à balayage avant et après l'adsorption du colorant rouge maxilon.

VI.2.2. ETUDE PARAMETRIQUE DE LA BIOSORPTION

Cette étude est réalisée dans le but de déterminer les paramètres opératoires influençant la fixation de polluant. Il s'agit du temps d'équilibre de l'adsorption, pH de la solution, masse du biosorbant, concentration initial du polluant et la température.

VI.2.2.1. L'effet du temps de contact.

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer le rendement d'élimination de colorant à différents intervalles du temps. Les résultats sont donnés par la figure (VI-9). Les courbes se caractérisent par une augmentation du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps suivi d'une formation d'un palier horizontal qui indique l'équilibre. Le temps d'équilibre est influencé par la concentration initiale. D'après figure, La cinétique d'adsorption est très rapide, et cela s'explique par la disponibilité des sites actifs sur la surface de l'adsorbant. Ensuite, elle devient plus lente jusqu'à atteindre l'équilibre après l'occupation de la majorité des sites par les ions de biomasse. Dans la suite de travail, un temps de contact de 20 min est suffisant pour atteindre l'équilibre.

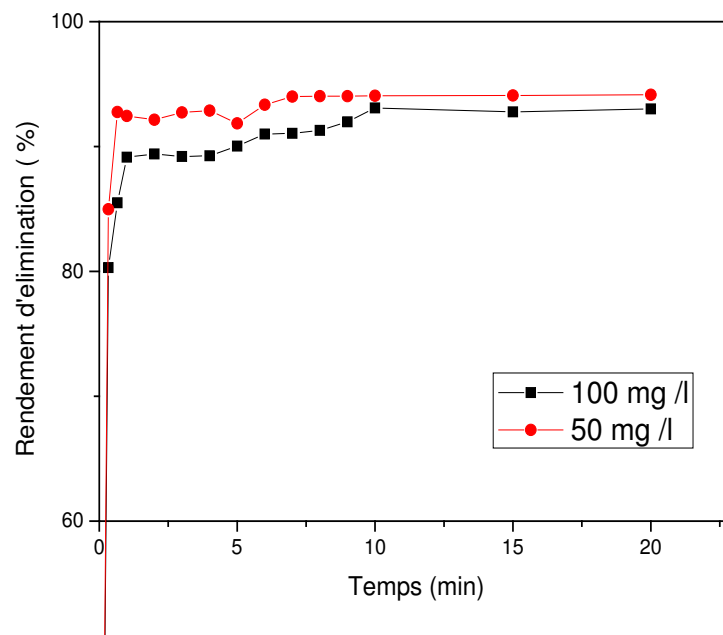


Figure VI-9 : Evolution du rendement d'élimination de colorant rouge maxilon en fonction du temps de contact pour différentes concentration. ($m= 10 \text{ g/L}$; $T= 20^\circ\text{C}$; $N= 500 \text{ tr/min}$; $t=10\text{min}$ et $\text{pH}= 7, 8$).

- Le temps optimum, observé est obtenu dès les premières minutes de contact entre l'adsorbât-adsorbant (deux à trois minutes) avec un rendement d'élimination de 95 %. Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués.

VI-2-2-2- L'effet du pH de la solution

Le pH initial des solutions colorés est un paramètre important pour contrôler le processus d'adsorption, car il conditionne à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Pour étudier L'influence du pH sur l'adsorption du colorant pour différents pH . Les résultats sont donnés par la figure (VI. 10)

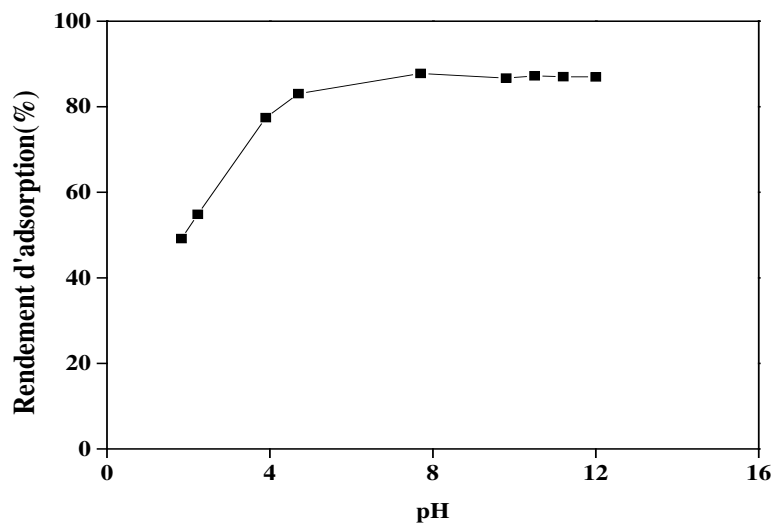


Figure VI.10 : Effet du pH de la solution sur le rendement d'élimination de colorant rouge maxilon. ($m = 10 \text{ g/L}$; $N = 500 \text{ tr/min}$; $C_0 = 50 \text{ mg/L}$; $t = 10 \text{ min}$ et $T = 20^\circ\text{C}$).

On constate d'après la figure que lorsque le pH augmente de 1,83 à 4,70 le rendement d'élimination augmente de 49,16 % à 77,45 % et au maximum 90,5 % à pH initial de la solution est de 7,8, puis se stabilise pour un pH supérieur à 8. Les résultats obtenus montrent que le milieu basique est plus favorable à l'adsorption de colorant rouge maxilon sur la biomasse étudiée que le milieu acide. Cela peut être dû au fait que l'ajout des protons H^+ , entraîne la neutralisation de la charge négative de la biomasse, ce qui défavorise l'adsorption du colorant cationique en milieu très acide et inversement la favorise en milieu basique. Ces résultats montrent que le milieu naturel du pH varie entre 7,8 et 9,1 est favorable pour l'élimination 90,5 % de colorants.

VI-2-2-3- L'effet de la masse d'adsorbant

L'effet de la concentration de biosorbant (rhizome de gingembre) sur l'adsorption de l'adsorbât (colorant rouge maxillon) est un facteur déterminant dans l'amélioration du rendement d'élimination du colorant rouge maxilon est représenté par la figure (VI-11), pour différentes concentrations

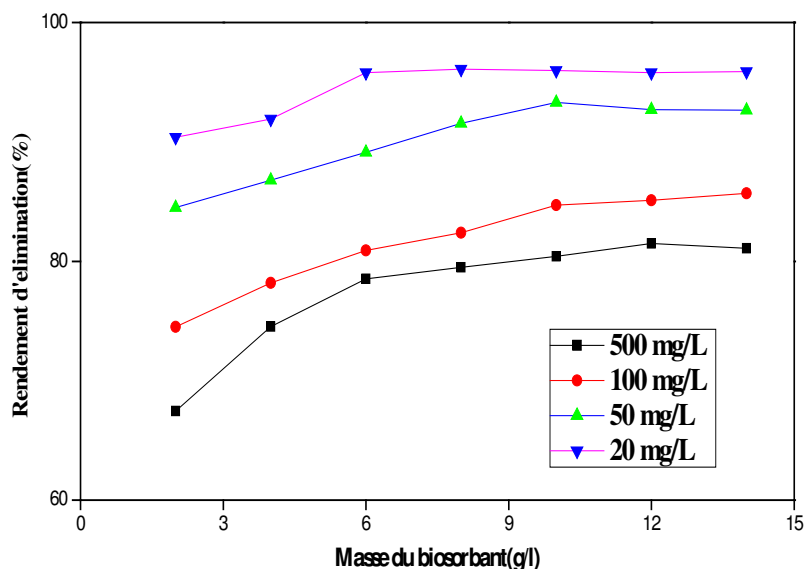


Figure VI-11 : Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination du colorant rouge maxilon pour différentes concentrations initiales. (pH= 7, 8 ; N= 500 tr/min ; t =10min ; T= 20°C et d = 600 μ m).

La figure (VI-11), montre que le rendement d'élimination du colorant rouge maxilon augmente avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbant puis se stabilise à une valeur proche de 10 g/L de la biomasse, Ceci, s'explique par l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles à l'adsorption du colorant rouge maxilon. Cependant, une concentration de 10 g/L de biomasse est capable de fixer un maximum de colorant de l'ordre de 94, 8 %. Les quantités du colorant fixées doivent être en accord avec les quantités d'adsorbant en solution pour assurer un nombre équivalent de sites d'adsorption. Au-delà d'une certaine masse, le taux de rétention diminue légèrement indiquant probablement la présence d'un autre type d'interaction entre colorant et biomasse de gingembre. Il s'agit d'une compétition entre les fibres retenant des fractions de colorant et les fibres libres de l'adsorbant qui attirent celui-ci, le faisant revenir en solution. Il est donc utile de travailler avec des concentrations d'adsorbant ≤ 10 g/L. Dans la suite du travail, nous avons choisi de travailler avec une concentration optimale d'adsorbant de 10 g/L.

VI-2-2-4-L'effet de la vitesse d'agitation

Ce paramètre est varié de 200 à 800 tr/min, les autres paramètres sont maintenus constants

Le rendement d'élimination de colorant rouge maxilon en fonction de la vitesse d'agitation est représenté par la figure (VI-12)

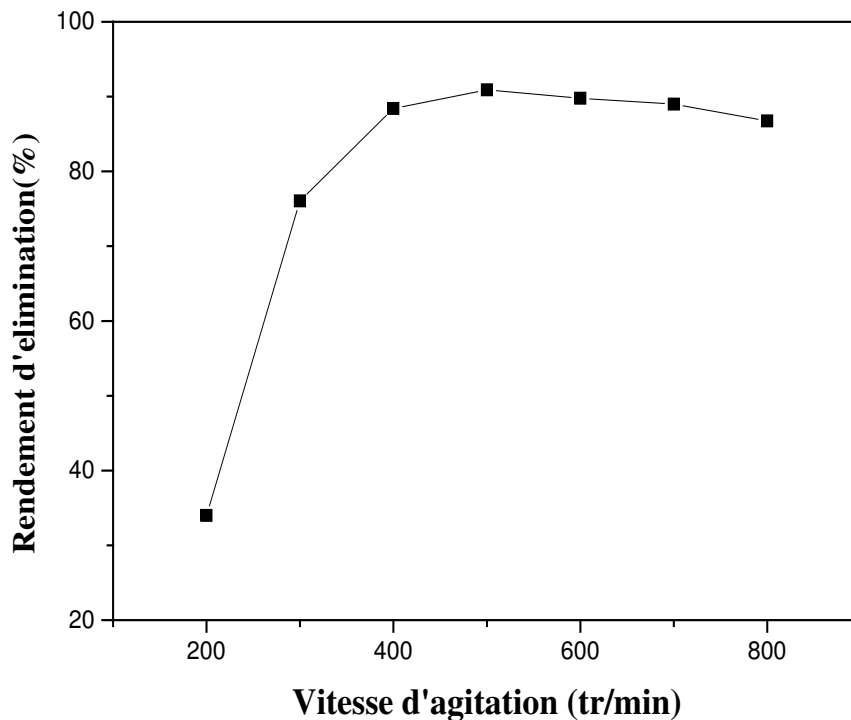


Figure VI-12: Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'élimination de colorant rouge maxilon. (pH = 7, 8 ; m = 10 g/L ; t = 10 min ; $C_0 = 50$ mg/L ; d = 600 μ m et T = 20°C).

D'après les résultats représentés par la figure, les rendements d'élimination du colorant rouge maxilon augmentent de **35 à 91 %** respectivement pour des vitesses de **200 à 500 tr/min**.

Nous remarquons que la vitesse d'agitation a une forte influence sur la cinétique et sur la capacité, ceci s'explique par le transfert de masse externe qui joue un rôle majeur dans le processus global d'adsorption. Le rôle de l'agitation est une mise en suspension homogène de biosorbant en solution, et la réduction de l'épaisseur du film limite qui conduit à la réduction de la résistance du film limite. Dans la suite du travail, nous avons choisi de travailler avec une vitesse de 500 tr/min.

VI-2-2-5- Influence du diamètre de l'adsorbant

Les différents diamètres sont obtenus à l'aide d'un tamisage à sec. Les trois diamètres utilisés sont : 600 ; 800 et 1000 μ m, les autres conditions opératoires sont maintenues constantes. La concentration initiale de 50 mg/l et la vitesse d'agitation 500 tr/min. Les résultats sont donnés par la figure (VI-13).

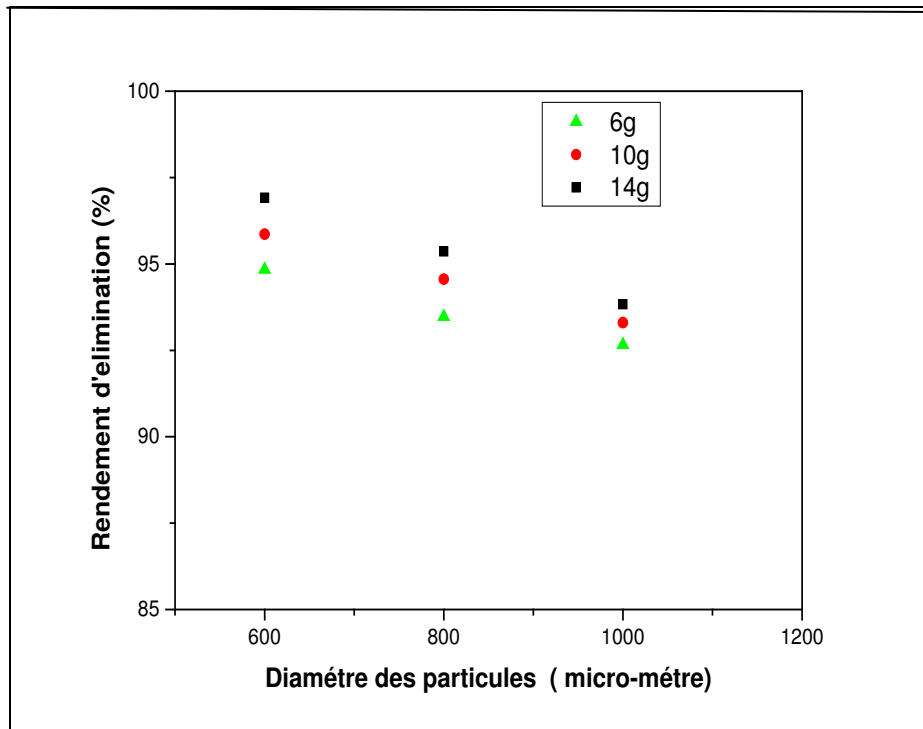


Figure VI-13 : L'effet du diamètre des grains de la biomasse sur le rendement d'élimination de colorant rouge maxilon. (N= 500 tr/min ; t = 10 min ; C₀ = 50 mg/L ; T = 20°C et pH=7, 8).

La granulométrie est un paramètre qui peut nous informer sur l'importance du mécanisme physique. D'après nos résultats figure (VI-13), le rendement d'adsorption diminue légèrement avec l'augmentation de diamètre des particules. L'efficacité diminue de 95,88 % à 93,36 % pour un diamètre des grains de 600 et 1000 µm, ceci s'explique par la diminution de la surface de contact disponible (adsorbant-adsorbât ce qui a été montré par d'autres auteurs [94].

Dans la suite du travail, nous avons choisi de travailler avec un diamètre de 600 µm

VI-2-2-6- L'effet de Température

Il est important d'étudier l'influence de la température lors de l'adsorption d'un colorant sur un biosorbant, il est utile de savoir si la température peut avoir un impact sur les phénomènes physico-chimiques impliqués dans son traitement. Afin d'étudier l'effet de la température sur le processus d'adsorption, des expériences ont été réalisées en utilisant un bain marie, permettant son maintien à la valeur désirée (20 ; 30 ; 40 et 50 °C).

Les figures VI-14 (a et b) montrent le rendement d'élimination du colorant rouge maxilon en fonction de la température.

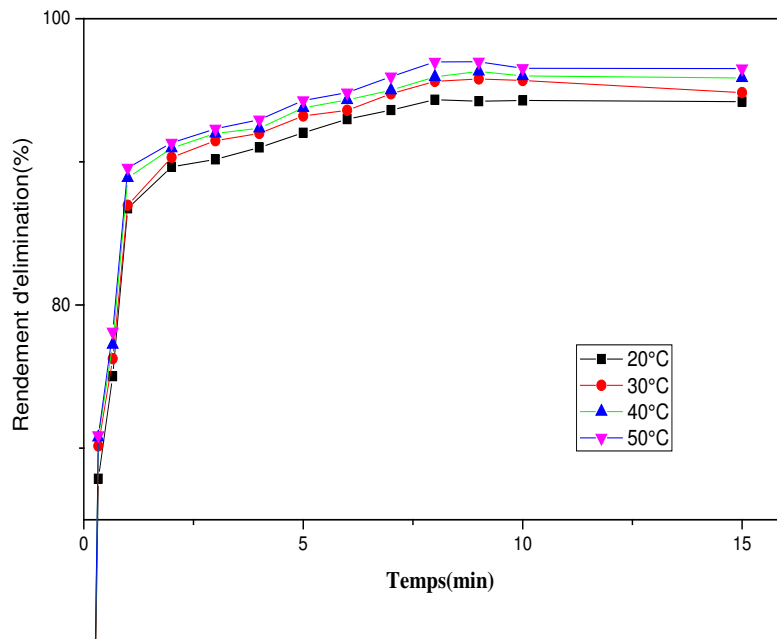


Figure VI (14-a) : Effet de la température sur le rendement d'élimination de colorant rouge maxilon. (pH= 7, 8 ; $C_O=10$ g/L ; $m=10$ g/L ; $t = 10$ min ; $N = 500$ tr/min et $d = 600$ μ m).

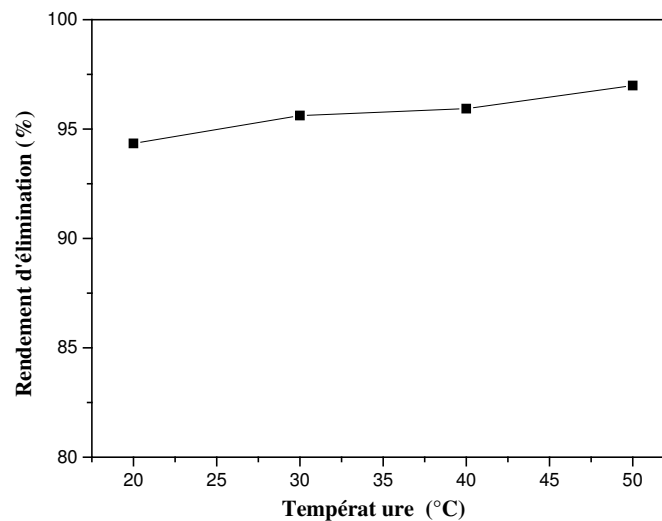


Figure VI (14-b): Effet de la Température sur le Rendement d'élimination de colorant rouge maxilon. (pH=7,8 ; $t = 10$ min ; $m=10$ g/L ; $N= 500$ tr/min et $d = 600$ μ m).

D'après les résultats illustrés par les figures VI-14 (a et b), pour la température variant de 20°C à 50°C le rendement d'élimination du colorant rouge maxilon augmente respectivement de 93, 34 à 96, 97% au bout de 7min. Cette augmentation, s'explique par l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles à l'adsorption du colorant rouge maxilon.

L'effet l'augmentation de la température, résulte l'élévation de la mobilité du colorant en solution et la diminution des forces d'attraction où de diffusion du colorant sur la surface active de biosorbant. L'augmentation de la température à un effet pour augmenter la vitesse de la diffusion des molécules d'adsorbât à travers la couche limite externe et à l'intérieur des particules d'adsorbant, à cause de la diminution de la viscosité de la solution, cette augmentation permet d'augmenter la mobilité de la molécule du colorant rouge maxilon. La figure VI-14 (b) montre que l'augmentation de la température influe légèrement sur l'adsorption du rouge maxilon sur la biomasse. Néanmoins, le processus est endothermique de l'adsorption, Ce phénomène a été observé aussi pour d'autres matériaux pour les mêmes colorants étudiés [96].

VI-2-2-7- L'Effet de la concentration initiale du colorant

L'impact de la concentration initiale de la solution a traité sur le rendement d'élimination du colorant a été réalisé pour différentes concentrations à pH optimal pour le colorant. Les concentrations résiduelles ont été déterminées pour suivre l'évolution du rendement d'élimination du colorant en fonction de la concentration initiale du rouge maxilon. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (VI-15).

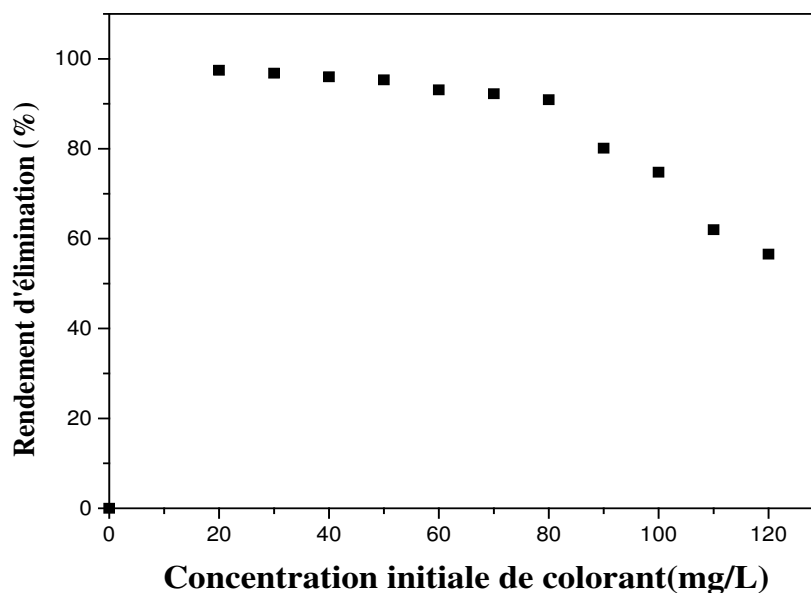


Figure VI -15 : Effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination de colorant rouge maxilon. ($m=10$ g/L ; $pH = 7, 8$; $t = 10$ min ; $N= 500$ tr/min et $T= 20^{\circ}C$).

En analysant ces résultats, nous remarquons que le rendement d'élimination diminue de **96, 89 à 56, 12 %** respectivement pour des concentrations de 20 à 120 mg/L. Le taux d'élimination est très important à faible concentration, ceci est confirmé par les travaux[94].

VI.2.3. ETUDE DE L'EQUILIBRE D'ADSORPTION

L'étude des isothermes d'adsorption permet de déterminer la capacité d'adsorption de l'adsorbât (colorant) sur l'adsorbant (biosorbant) et le type de mécanisme d'adsorption.

Pour étudier l'adsorption du colorant sur le biosorbant ; il est indispensable d'étudier en premier lieu les équilibres d'adsorption afin d'apprécier la capacité de biosorbant à retenir du colorant. Graphiquement, l'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la concentration de l'adsorbât dans la phase solide (q_e) en fonction de la concentration résiduelle en solution à l'équilibre (C_e). Pour cela, notre étude est réalisée avec différentes concentrations initiales. La figure (VI .16) illustre la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration d'équilibre $Q_e = f(C_e)$. La quantité de colorant adsorbée augmente avec la concentration à l'équilibre, ceci s'explique par la formation de multicouches, ceci qu'est caractérisé par une isotherme ce qui correspond à l'isotherme de type L (LANGMUIR) de classe III selon la classification des isothermes de la biosorption (Giles C.H. *et al.*, 1974)) [71].

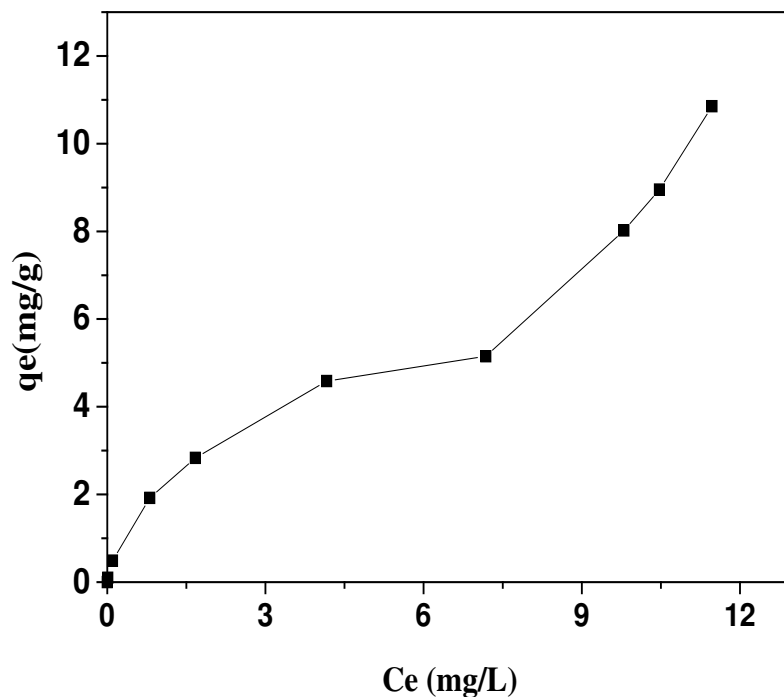


Figure VI-16 : Isotherme de biosorption du rouge maxilon sur la biomasse. (T= 20°C ; t =10 min ; p H=7, 8 et L/S = 0,1 L/ g).

VI -2-4- MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

L'étude des équilibres par approche d'isothermes d'adsorption permettra l'acquisition des paramètres d'équilibre *via* une modélisation. Ces paramètres, notamment la capacité maximale, sont très important pour la mise en œuvre du biosorbant testé. Quatre modèles sont appliqués, les modèles : de LANGMUIR [75], TEMKIN [76], Freundlich [74] et de DUBININ RADUSKEVICH [77], les équations de ces modèles de forme linéaire et non linéaire sont regroupées dans le Tableau (VI-6).

Tableau VI-6 : Différents modèles des isothermes d'équilibre.

Equations Type d' Isothermes	Forme linéaire	Forme non linéaire
LANGMUIR	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_o C_e} + \frac{1}{q_o}$	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$
TEMKIN	$q_e = \frac{RT}{b} \ln A_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln (A_T C_e)$
FREUNDLICH	$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e$	$q_e = k (C_e)^{\frac{1}{n}}$
DUBININ - RADUSKEVICH	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	$q_e = q_m \exp (- \beta \varepsilon^2)$

Notons que l'erreur (E%) est calculé selon l'équation (9) :

$$E\% = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_e - q_{cal}}{q_e} \right| \right) \times 100 \tag{9}$$

Avec : N : le nombre de points expérimentaux .

q_{cal} : Quantité calculée du colorant adsorbé par unité de masse de l'adsorbât (mg/ g).

q_e : Quantité du colorant adsorbé à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbât (mg/ g).

Sur le plan analytique, le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux est déterminé en se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) d'une part, et le pourcentage de déviation de l'erreur ($E\%$), d'autre part. Les résultats de la modélisation sont considérés comme convenables pour décrire un processus d'adsorption si la déviation de l'erreur est minimale [73].

L'étude des modèles d'isothermes a été réalisée pour des concentrations différentes de l'adsorbât colorant rouge maxilon 50-70 et 120 mg/L.

VI-2-4-1-La modélisation des Isothermes d'adsorption équation linéaire

Les transformées linéaires des modèles d'isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin Freundlich et Dubinin Raduskevich sont illustrés par les figures (17 à 20). Les différents paramètres de chaque modèle sont regroupés dans le tableau (VI-7).

VI-2-4-1-1- Langmuir

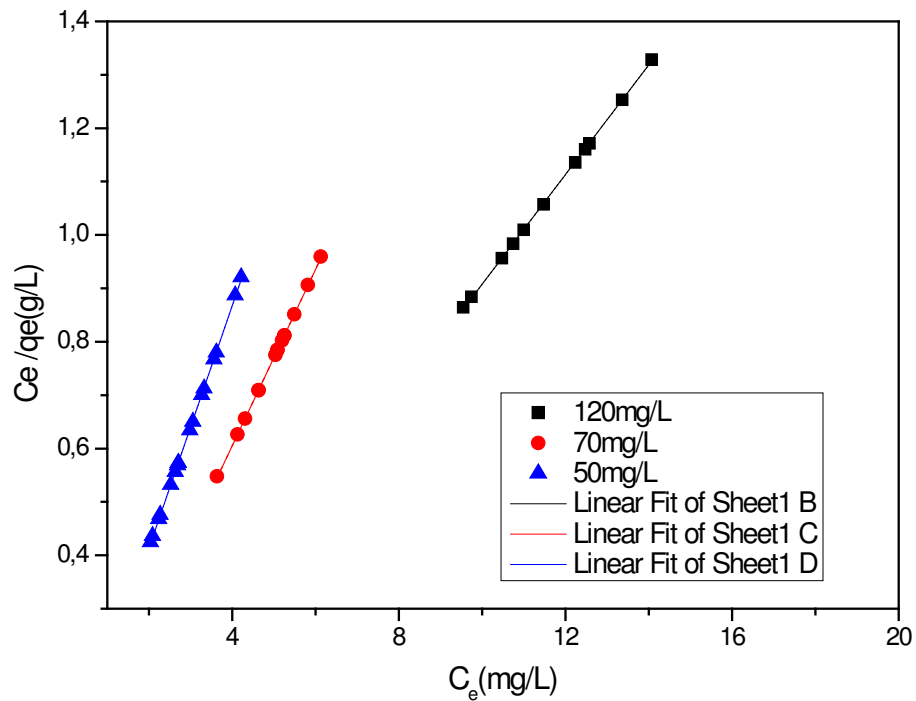


Figure VI. 17 : Isotherme de Langmuir d’adsorption du rouge maxilon sur la biomasse. ($C_0 = 50-70$ et 120 mg /L ; $T = 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7, 8$ et $L/S = 0, 1$ g /L).

VI-2-4-1-2- Temkin

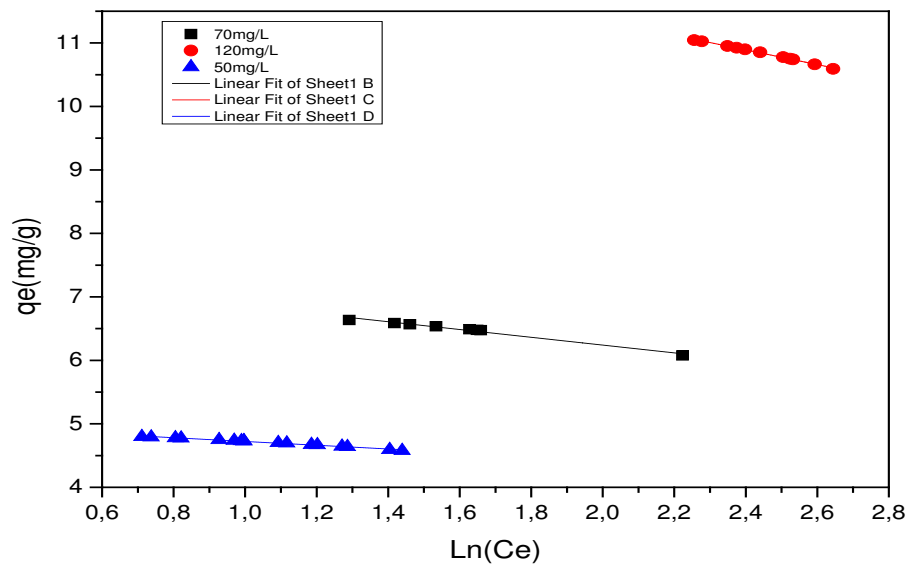


Figure VI-18 : Isotherme de Temkin d’adsorption du rouge maxilon sur la biomasse. ($T = 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7, 8$; $N = 500$ tr/min ; $m = 10$ g/L et $L/s = 0, 1$ g /L).

VI-2-4-1-3-Freundlich

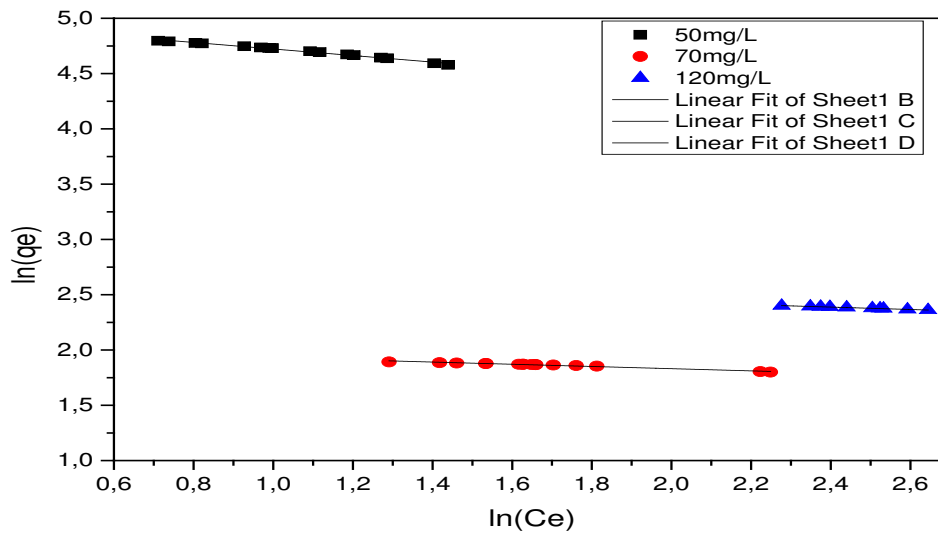


Figure VI.19 : Isotherme de Freundlich d'adsorption du rouge sur la biomasse. (T = 20°C ; m = 10 g/ L ; pH=7, 8 ; N = 500 tr/min ; d= 600 μm et L/s = 0, 1 g /L)

VI-2-4-4- Dubinin – Raduskevich

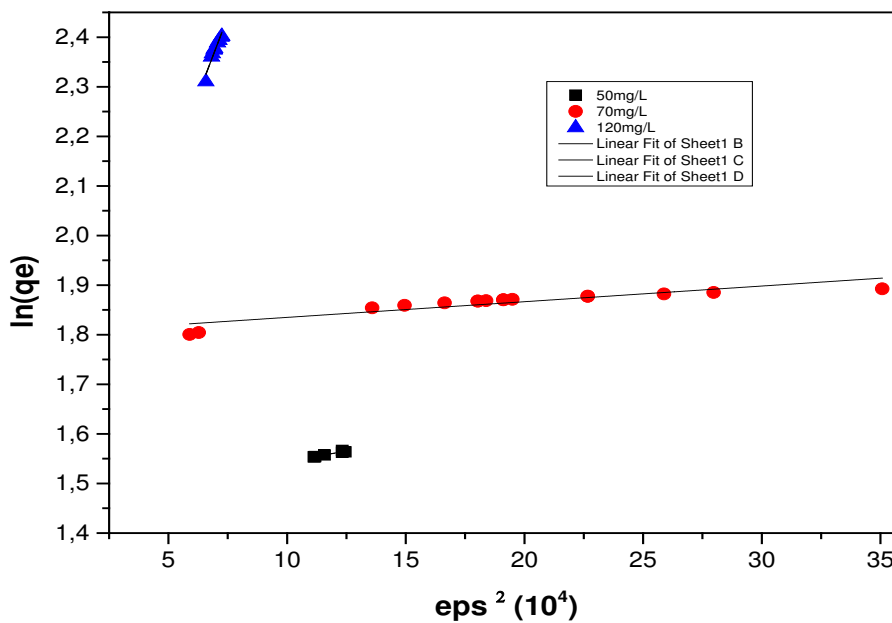


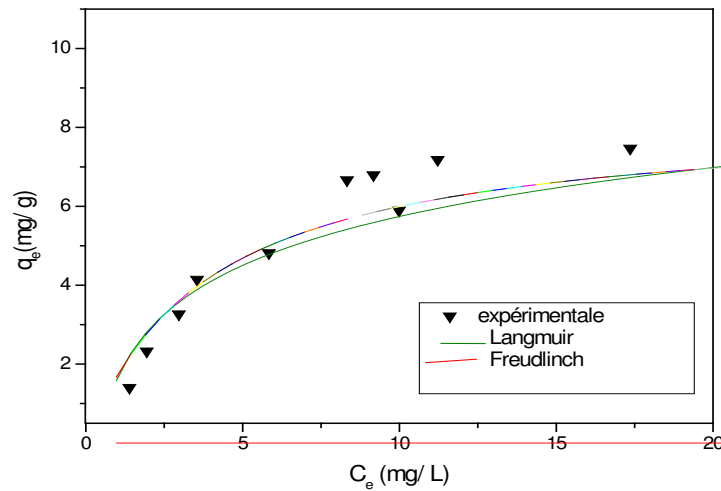
Figure VI.20: Isotherme de Dubinin – Raduskevich d'adsorption de rouge maxilon sur la biomasse (T = 20°C, m= 10 g/ L, pH= 7, 8 ; N=500 tr/min ; d= 600 μm et L/S = 0, 1 g /L).

Tableau (VI-7) : Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption linéaire pour le rouge maxilon.

MODELES	Concentrations (mg/L)	50	70	120
	Paramètres			
LANGMUIR	q (mg/g)	4, 39985	6, 0562	9 , 7684
	b ou K_L (L/mg)	5, 4792	2, 9848	1, 1290
	E(%)	0, 5174	0, 6495	1, 1516
	R^2	0, 9997	1	0, 9998
	R_L	$3, 63 \cdot 10^{-3}$	$4, 76 \cdot 10^{-3}$	$7, 32 \cdot 10^{-3}$
TEMKIN	b (j/mole)	8201, 3945	3858, 86	2104, 1065
	A_T (L/mg)	26, 7890	18, 8514	18, 7192
	E(%)	6, 9984	7, 1035	9, 6879
	R^2	0, 9875	0, 9771	0, 9964
FREUNDLICH	n	15, 8654	10, 0300	9, 1827
	K_F	15, 2573	18, 6457	24, 3229
	E(%)	5, 1029	6, 3187	8, 0023
	R^2	0, 9854	0, 9730	0, 9959
DUBININ – RADUSKEVICH	Q_m (mg/g)	13, 1911	11, 5599	10, 5615
	β (mole ² /kj)	0, 0104	0, 0316	0, 1252
	E(%)	7, 2999	8, 2354	11, 0023
	R^2	0, 9686	0, 9799	0, 91534

VI-2-4-2- Modélisation des Isothermes d'adsorption par des équations non linéaires

Le tracé des courbes non linéaire est représenté par les figures VI (21 et 22) à partir des équations non linéaires. Les résultats des paramètres pour différents modèles d'isothermes d'adsorption sont regroupés dans le tableau pour une concentration de 50 mg/L



:

Figure VI- 21 : Modélisation des isothermes d'adsorption équation non linéaire des modèles (Langmuir et Freundlich). (N=500 tr/min T= 20°C ; m= 10g/L ; pH = 7, 8 et C₀=50 mg/L).

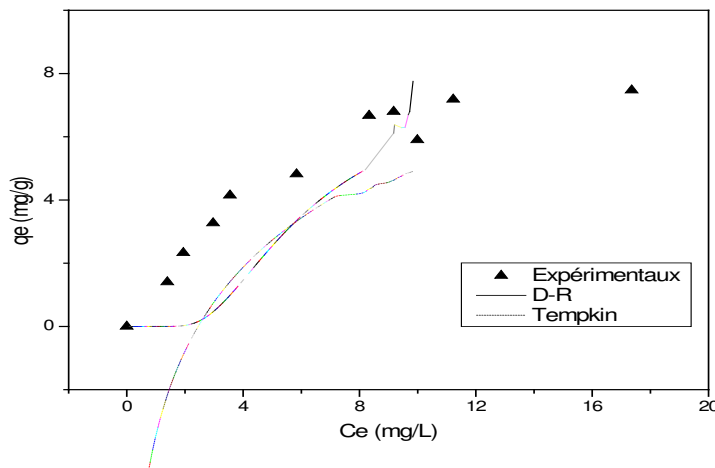


Figure. VI-22 : Modélisation de l'isotherme non linéaire des modèles Dusi-raduskevich Tempkin et de biosorption du rouge maxilon sur la biomasse .(T = 20°C ; C₀ = 50 mg /L ; N=500 tr/min ; pH =7, 8 et m = 10 g/ L).

Tableau VI-8: Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption non linéaire pour le rouge maxilon $C_0=50\text{mg/L}$

ISOTHERME	PARAMETRES			
	q_{\max} (mg/ g)	b (L /mg)	E %	R^2
LANGMUIR	4, 3658	5, 63927	1, 325	0, 998
TEMKIN	A_T (L/mg)	b (J /mol)	%E	R^2
	26, 125	8201, 98	8, 32	0, 987
FRENDLICH	n	k_F	%E	R^2
	15, 221	14, 998	6, 325	0, 597
DUBININ- RADUSKEVICH	q_{\max} (mg/ g)	β ($\text{mol}^2\text{KJ}^{-2}$)	%E	R^2
	13, 987	0, 0177	7, 228	0, 816

D'après les résultats illustrés dans le tableau VI- (7 et 8), nous remarquons que les différents paramètres déterminés selon les régressions linéaires et non linéaires sont très proches.

Pour les régressions linéaires, les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) de celle de Langmuir sont très proches à l'unité (0, 9999) que celle et de Temkin (0, 987), Freundlich (0, 985) et de Dubinin-Raduskevich (0, 9686). Donc le modèle le plus approprié pour l'adsorption de colorant rouge maxilon est celui de Langmuir ajuste mieux notre expérience.

Les quantités adsorbées maximales obtenues par le modèle de Langmuir pour différentes concentrations 50 ; 70 et 120 mg/L sont respectivement : 4, 365 ; 6, 658 et 9, 658 mg/g qui sont très proches de celles obtenues expérimentalement 4, 317 ; 6, 451 et 11, 011 mg/g .

Pour la régression non linéaire, les points expérimentaux se mettent sur la courbe simulée, il permet de prédire les valeurs expérimentales avec une erreur plus faible inférieure à 2 ; d'où le processus d'adsorption du colorant rouge maxilon est en monocouche sans interactions entre les molécules adsorbées.

VI- 2- 5- MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION

Plusieurs modèles cinétiques ont été développés dans la littérature pour décrire les cinétiques d'adsorption en phase aqueuse. Dans notre étude, les modèles suivants ont été étudiés pour des températures et des concentrations différentes :

- Le modèle du **pseudo-premier ordre**, dont l'applicabilité est vérifiée par l'équation :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.3} \quad (\text{VI.7})$$

- Le modèle du **pseudo- second ordre**, dont l'applicabilité est vérifié par l'équation

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{VI.8})$$

- Le modèle **Elovich** a été vérifié par l'équation

$$q_t = \frac{1}{\beta_{el}} \ln(\alpha_{el} \beta_{el}) + \frac{1}{\beta_{el}} \ln t \quad (\text{VI.9})$$

- Le modèle de transfert de matière **intra-particulaire**, L'ajustement de ce modèle est vérifié par l'équation

$$q_t = k_d t^{0,5} + c \quad (\text{VI.10})$$

VI- 2-5- 1- Modèle du pseudo-premier ordre

Le tracé de $\log(q_e - q_t) = f(t)$ pour le colorant rouge maxilon est représenté par les figures VI-(23 et 24) à des températures et des concentrations différentes. Les résultats des différents paramètres sont regroupés dans le tableau (VI -9).

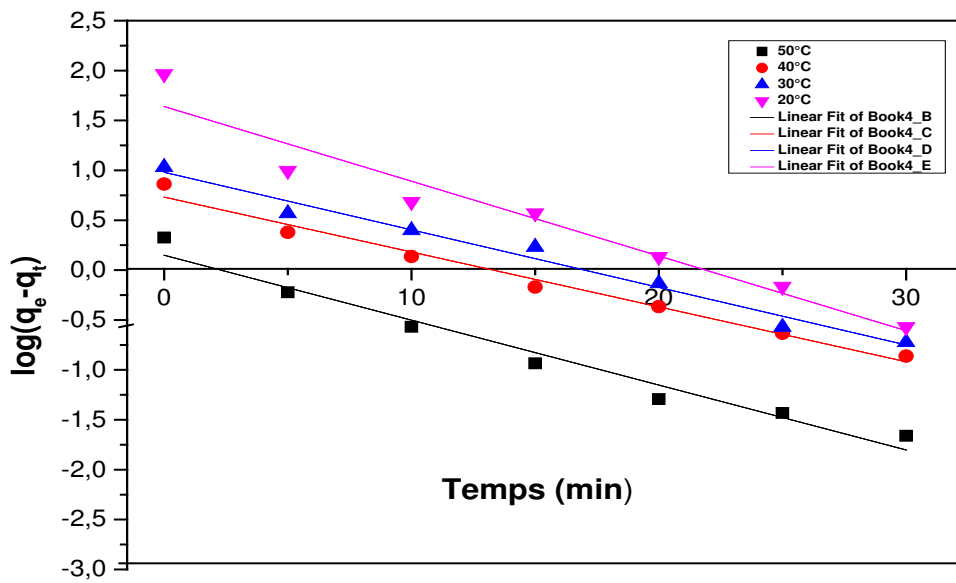


Figure VI.23 : Cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption du rouge maxilon à différentes températures (pH= 7, 8 ; N= 500 tr/min ; Co = 50 mg/L ; d= 600 μm ; m=10 g/L et L/S= 0, 1 L/g).

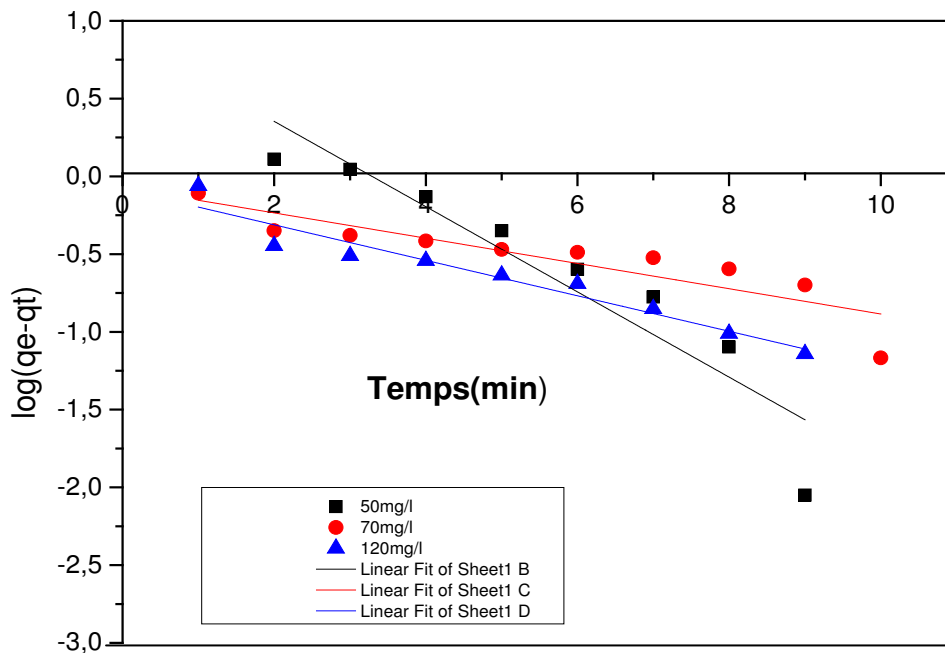


Figure VI-24 : Cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption du rouge maxilon pour différentes concentrations.(pH= 7, 8 ; N= 500 tr/min ; T= 20°C ; m = 10 g /L et L/S= 0, 1 L/g).

Tableau VI.9 : Constantes de la cinétique du premier ordre d'adsorption pour le rouge maxilon..

paramètres	K_1 ($\text{mg g}^{-1}\text{mn}^{-1}$)	q_{exp} (mg g^{-1})	$q_{\text{thé}}$ (mg g^{-1})	R^2
Effet de la concentration à T = 20°C				
$C_i = 50 \text{ mg/L}$	0, 6304	4, 610	2, 4619	0, 8602
$C_i = 70 \text{ mg/L}$	0, 1867	6, 6913	1, 6754	0, 7628
$C_i = 120 \text{ mg/L}$	0, 2622	10, 920	10, 8795	0, 9280
Effet de la température à $C_o = 50 \text{ mg/L}$				
$T = 20^\circ\text{C}$	0, 1720	4, 4296	5, 1525	0, 9336
$T = 30^\circ\text{C}$	0, 1324	4, 2163	2, 6660	0, 9770
$T = 40^\circ\text{C}$	0, 1265	4, 6381	2, 0786	0, 9809
$T = 50^\circ\text{C}$	0, 1720	4, 4672	3, 1553	0, 9639

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par le tracé de $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps (t). Les valeurs des quantités adsorbées q_e , les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression R^2 pour les trois concentrations utilisées sont données sur le tableau VI-9.

Les valeurs de R^2 ont été trouvées relativement faibles et comprises entre **0, 7628** et **0, 9802**. Le calcul de q_e pour les trois concentrations montre que les quantités de colorant adsorbées sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption du rouge basique n'exprime pas un processus de diffusion contrôlée puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre.

VI-2-5-2- Modèle du pseudo second ordre

L'application de ce modèle pour l'adsorption de rouge maxilon sur le biosorbant (gingembre) a été vérifiée en portant graphiquement $\frac{t}{qt} = f(t)$ t .Les résultats de différentes paramètres sont regroupés dans le tableau (VI .10).

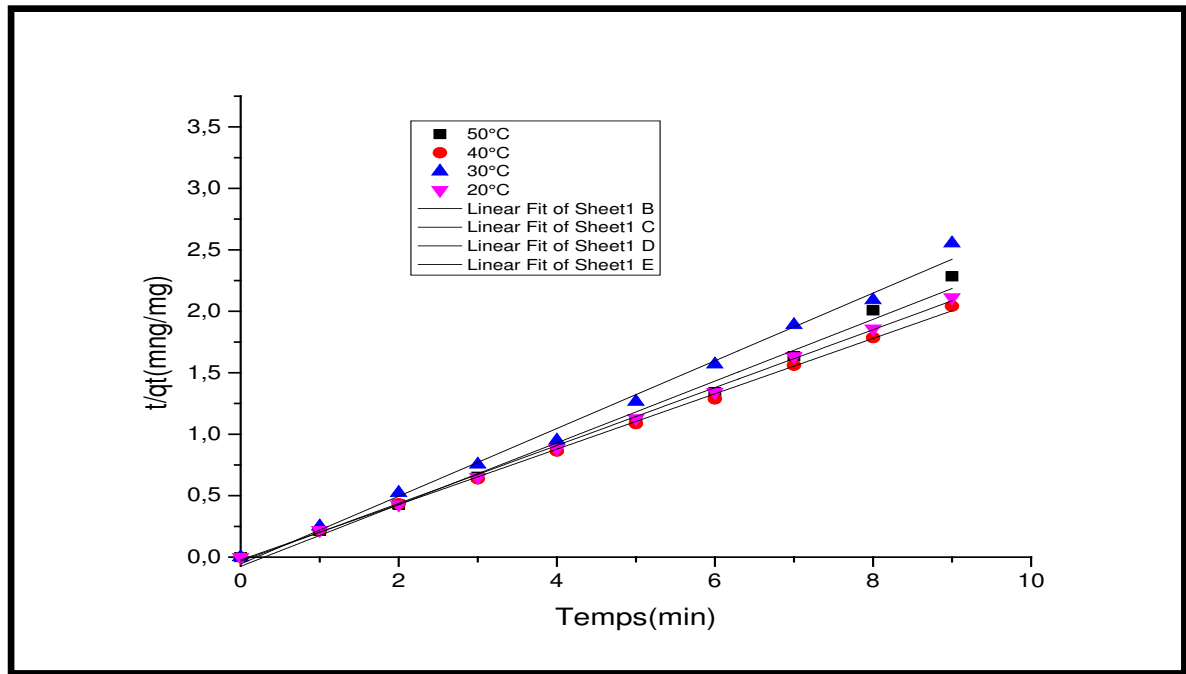


Figure VI-25: Modèle de cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du rouge maxilon pour différentes températures (pH=7, 8 ; $C_0= 50 \text{ mg/L}$; $m=10 \text{ g/L}$ et $L/S= 0, 1 \text{ L/g}$)

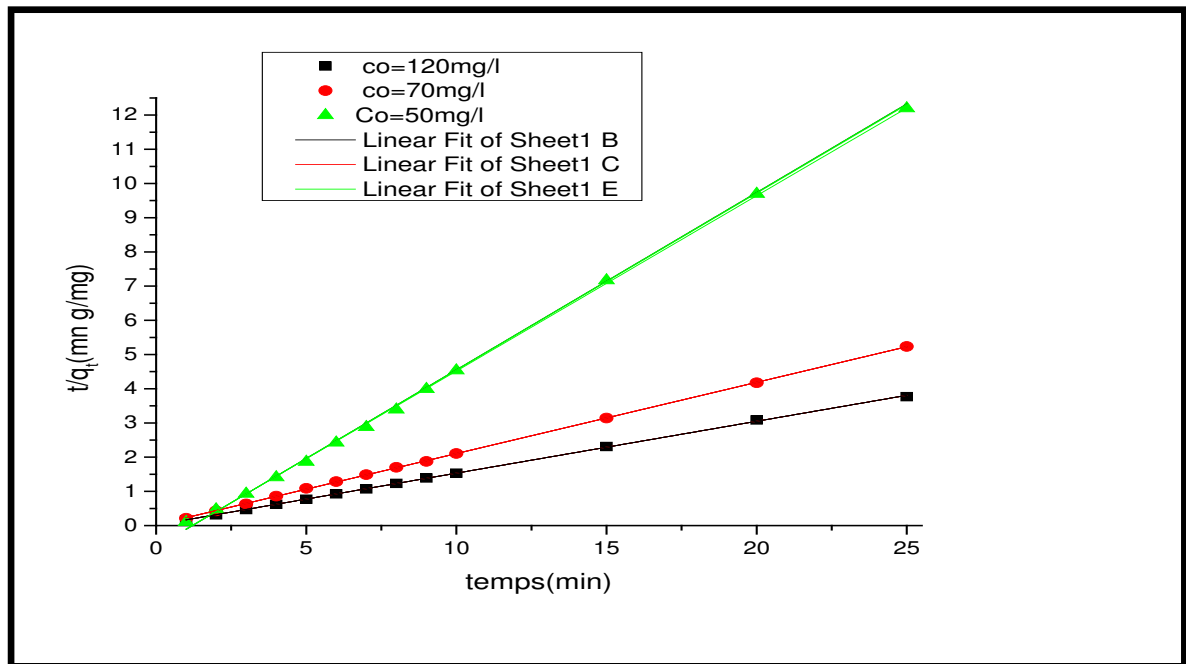


Figure VI.26: Modèle de cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du rouge maxilon pour différentes concentrations (pH= 7, 8 ; $T= 20^\circ\text{C}$; $m= 10 \text{ g}$ et $L/S= 0, 1 \text{ L/g}$).

Tableau VI-10: Modèle de cinétique du second ordre d'adsorption pour le rouge maxilon.

Paramètres	K_2 (g/mg min)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	$q_{thé}$ (mg g ⁻¹)	h (mg/g min)	R^2
Effet de la concentration à T =20°C					
C₀ = 50 mg/L	3, 211	4, 1636	4, 3177	59, 8417	0, 9994
C₀ = 70 mg/L	0, 5790	6, 4518	6, 8965	27, 5382	0, 9999
C₀ = 120 mg/L	0, 8475	11, 011	11, 235	106, 9758	0, 9997
Effet de la température à C ₀ =50 mg/L					
T = 20°C	1, 6714	4, 4293	4, 2480	30, 1594	0, 9999
T = 30°C	1, 3745	3, 9509	3, 6331	167, 9925	0, 9999
T = 40°C	2, 2649	4, 6381	4, 4406	44, 842	0, 9999
T = 50°C	3, 1846	4, 4909	3, 9821	30, 209	0, 9999

Les résultats montrent que la loi cinétique d'ordre 2 confirme bien l'évolution temporelle de la quantité fixée du colorant dans Le biosorbant.

Les figures VI-(25-26) montrent l'application du modèle de cinétique de pseudo-second ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption du rouge basique maxillon. Les valeurs des quantités adsorbées q_e , les constantes de pseudo-second ordre k_2 et les coefficients de régression R^2 pour les trois concentrations utilisées sont données dans le tableau (VI-10).

Vu ces résultats, on constate que la quantité adsorbée à l'équilibre q_e augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, tandis que la constante k_2 diminue.

Par ailleurs, les valeurs de R^2 sont très élevées et sont toutes supérieures à **0, 998** et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre.

Les quantités fixées à l'équilibre q_e sont de l'ordre de **4, 16 ; 6, 45** et **11, 23 mg•g⁻¹** respectivement pour les concentrations 50 ; 70 et 120 mg/L et sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement de l'ordre de 4, 16 ; 6, 45 et 11, 03 mg•g⁻¹. Ces deux dernières constatations nous amènent à conclure que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre.

VI-2-5-3- Le modèle d'Elovich

Le tracé de $q_t = f(\ln(t))$ pour le colorant rouge maxilon, est représenté par les figures VI. (27 à 28) à des températures et des concentrations différentes. Les résultats sont regroupés dans les tableaux (VI.11).

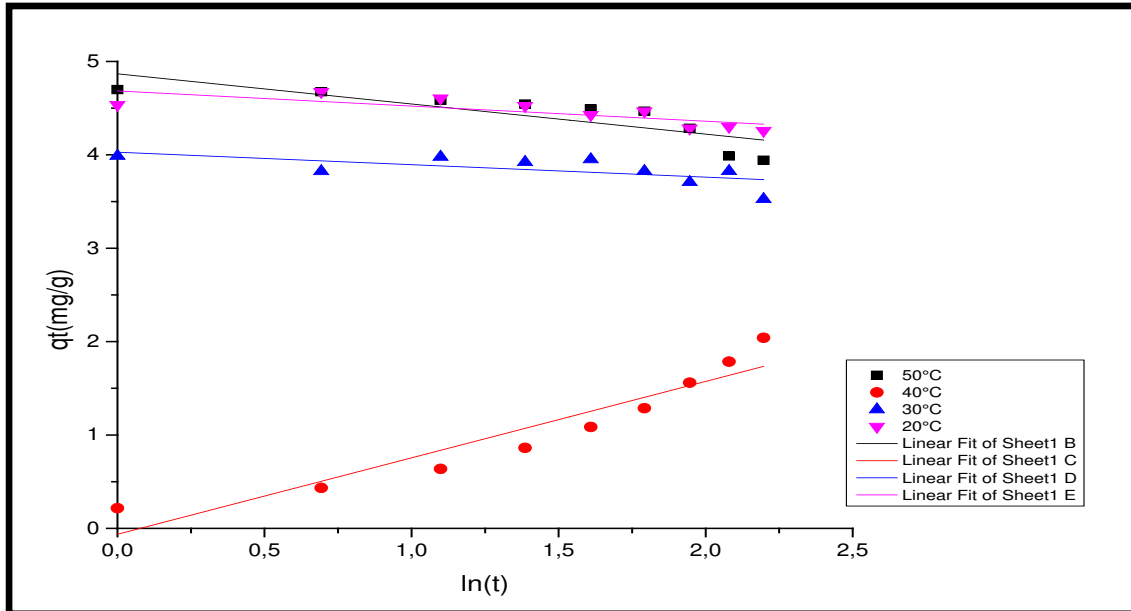


Figure VI-27 : Modèle d'Elovich pour l'adsorption du rouge maxilon à différentes températures. ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$; $\text{pH}=7, 8$ et $L/S = 0, 1 \text{ L/g}$).

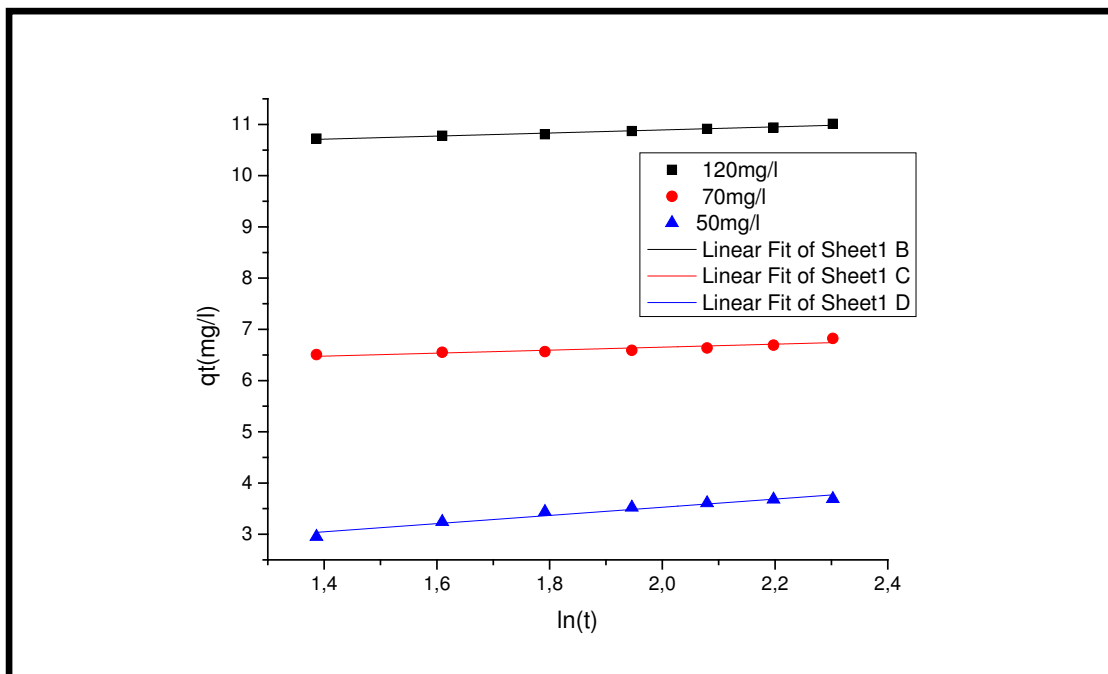


Figure VI.28: Modèle d'Elovich pour l'adsorption du rouge maxilon à différentes concentrations ($T= 20^\circ\text{C}$; $\text{pH}=7, 8$ et $L/S = 0, 1 \text{ L/g}$).

Tableau VI-11 : Paramètres du modèle d'Elovich pour l'adsorption du rouge maxilon

Paramètres	β_{el} (g/mg)	α_{el} (mg/g min)	R^2
Effet de la température à $C_0 = 50$ mg/L			
$T = 20^\circ\text{C}$	6, 170	27, 08	0, 9660
$T = 30^\circ\text{C}$	7, 490	28, 105	0, 3336
$T = 40^\circ\text{C}$	1, 222	1, 218	0, 8890
$T = 50^\circ\text{C}$	3, 105	13, 957	0, 6443
Effet de la concentration à $T = 20^\circ\text{C}$			
$C_0 = 50$ mg/L	1, 3412	7, 3775	0, 9541
$C_0 = 70$ mg/L	3, 9444	$0, 9078 \cdot 10^{10}$	0, 9137
$C_0 = 120$ mg/L	3, 337	$7989, 4 \cdot 10^{10}$	0, 9647

D'après les résultats illustrés dans le tableau (VI-11), nous remarquons que le modèle d'Elovich est applicable surtout pour les fortes concentrations (**50 à 120 mg/L**), les coefficients de corrélation pour le rouge basique maxilon sont respectivement (**0, 9541 à 0, 9647**) mais moins applicables pour les différentes températures (**0, 333 à 0, 889**) .

Nous remarquons que les valeurs de la constante α_{el} augmentent de **7, 3775** à **7989, 4 10^{10} mg/g min** avec l'augmentation des concentrations du colorant .Cependant, les valeurs de constante α_{el} diminuent de **27, 08 à 13, 957 mg/g min** avec la variation de température de 20 à 50 °C.

Nous remarquons aussi que les valeurs de la constante β_{el} diminuent de 6, 17 à 3, 105 g/mg avec l'augmentation de la température respectivement de 20 à 50°C. Cependant nous remarquons que les valeurs de la constante β_{el} augmentent avec l'augmentation de la concentration de 1, 34 à 3, 33 g/mg.

VI-2-5-4-Modèle de transfert de matière intra-particulaire

L'ajustement de ce modèle est vérifié pour des concentrations et des températures différentes à partir du tracé q_t en fonction du temps $t^{0.5}$. Les paramètres sont déterminés d'après les graphes (VI-29-30) ; et les résultats pour différents paramètres sont regroupés dans le tableau (VI-12)

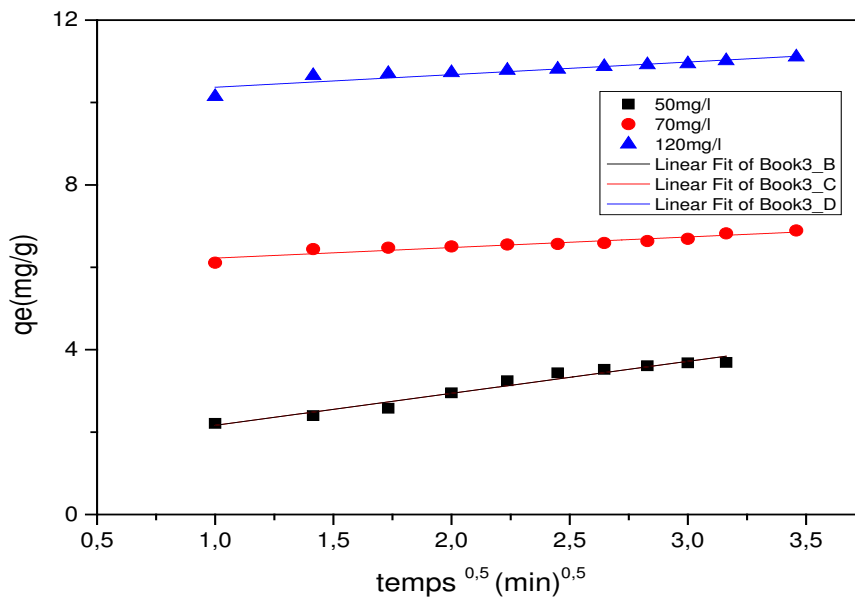


Figure VI-29 : Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du rouge maxilon à différentes concentrations. (T= 20°C ; m= 10 g/L ; pH =7, 8 et L/S= 0 , 1 L/g).

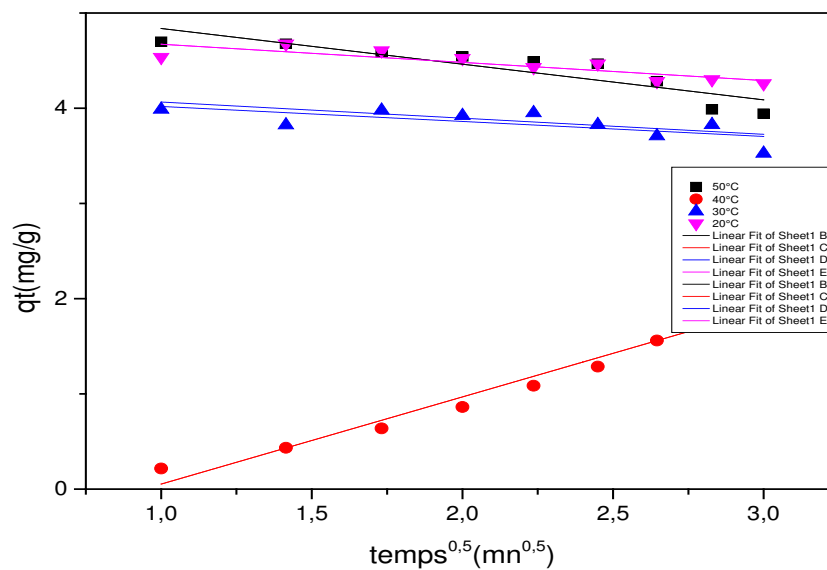


Figure VI-30 : Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du rouge maxilon à différentes températures. (C₀ = 50 mg/L; pH =7, 8 et L/S= 0 , 1 l/g).

Tableau VI. 12: Les constantes de vitesse de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du rouge maxilon.

Paramètres	K_d ($\text{mg/g min}^{0.5}$)	C	R^2
Effet de la température à $C_0 = 50 \text{ mg/L}$			
T = 20°C	0, 1908	4, 8628	0, 7075
T = 30°C	0, 1578	4, 1764	0, 4324
T = 40°C	0, 9153	0, 8624	0, 966
T=50°C	1, 2191	5, 2122	0, 7763
Effet de la concentration à T = 20°C			
$C_0 = 50 \text{ mg/L}$	0, 7766	1, 3881	0, 9599
$C_0 = 70 \text{ mg/L}$	0, 2564	5, 9669	0, 8888
$C_0 = 120 \text{ mg/L}$	0, 306	10,0643	0, 8364

D'après les résultats, nous remarquons que la molécule du colorant est probablement transportée dans les particules des adsorbants biomasse (gingembre) par un processus de diffusion intra particulaire à cause de la porosité de particule de gingembre.

Généralement trois étapes sont impliquées durant le processus d'adsorption par l'adsorbant poreux :

- Transfert de la molécule adsorbée au sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe)
- Pénétration de la molécule adsorbée à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion intraparticulaire dans les pores)
- Adsorption de la molécule sur la surface interne de pore.

D'après les Figures VI-(29-30), on remarque si la diffusion intra- particulaire était l'étape déterminante dans le processus d'adsorption alors la droite correspondante devrait passer par l'origine. D'après ces figures, cette théorie ne vérifie nos résultats obtenus, alors on peut dire que la diffusion intra- particulaire n'est pas le mécanisme déterminant de l'adsorption du colorant rouge maxilon sur la biomasse, elle existe, mais elle se fait en même temps que les autres mécanismes de diffusion. L'intersection de la droite correspondant à la diffusion intra - particulaire est proportionnelle à l'épaisseur de la couche limite.

VI-2-6- ETUDE THERMODYNAMIQUE

Le concept de thermodynamique suppose que dans un système isolé où l'énergie ne peut pas être gagnée ou perdue. Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont des changements de l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'énergie standard libre (ΔG°) dues au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution à l'interface solide-liquide [55].

VI.2.6.1-Energie libre, enthalpie et entropie

La variation de l'enthalpie ΔH° et de l'entropie ΔS° de l'adsorption sont obtenues à partir de l'équation

$$\ln k_d = \frac{\Delta S_{ads}^\circ}{R} - \frac{\Delta H_{ads}^\circ}{RT} \quad (\text{VI-14})$$

D'après l'équation (VI-14), nous traçons la droite ($\ln k_d$) en fonction de ($1/T$) pour déterminer respectivement l'ordonnée à l'origine ($\Delta S/R$) et la pente de la droite ($\Delta H/R$).

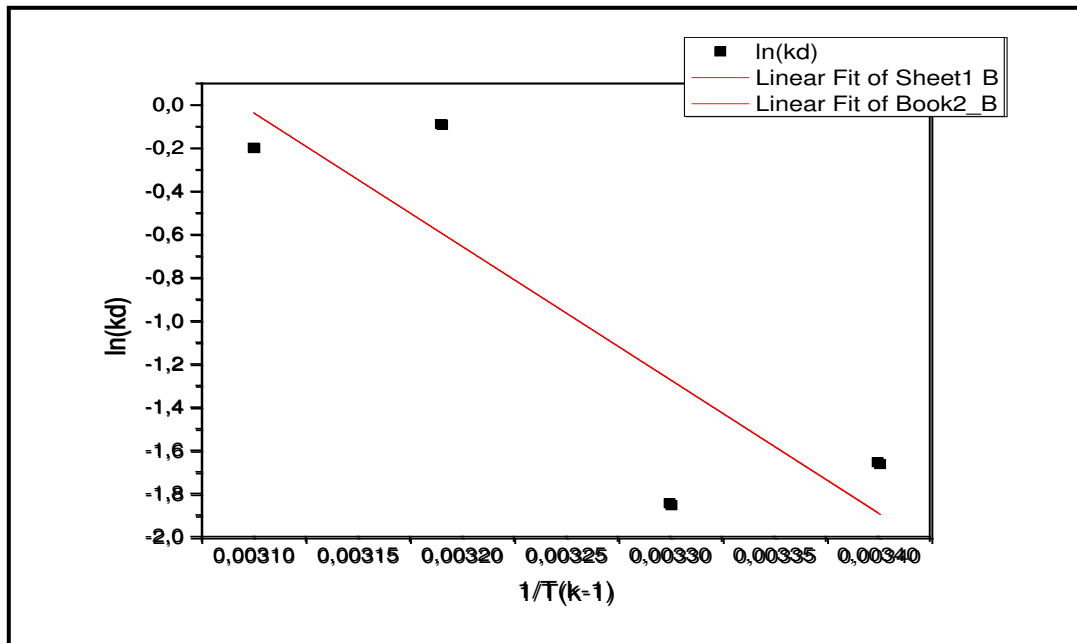


Figure VI-31: Variation de $\ln(k_d)$ en fonction de $1/T$

Les valeurs des paramètres thermodynamiques déduites de la droite sont regroupées dans le tableau (VI-13) et sont déterminées d'après les équations II. (21 à 22).

Tableau VI-13 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption du rouge maxilon

Température (K)	ΔG° (kJ /mole)	ΔH° (kJ/ mole)	ΔS° (J/ mole. K)
293	-8, 884	51, 274	158, 63
303	- 4, 648		
313	-0, 228		
323	- 0, 0532		

D'après les résultats obtenus, les valeurs négatives de la variation d'énergie libre ΔG° confirment la faisabilité du processus d'adsorption et montrent une adsorption de nature

spontanée [80]. La valeur positive de l'enthalpie standard ΔH° du polluant indique la nature endothermique du processus d'élimination de colorant sur notre biosorbant.

La valeur positive de l'entropie standard ΔS° reflète une résistance à l'adsorption, traduisant une augmentation du désordre à l'interface solide/liquide durant l'adsorption.

VI-2-6-2-Calcul de l'énergie d'activation

Un autre critère de distinction entre l'adsorption chimique et la physisorption est l'énergie d'activation qui peut être calculée à partir de l'équation suivante.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (\text{VI-15})$$

Les valeurs de k_2 sont obtenues à partir du tracé de la droite t/q en fonction du temps pour chaque température. L'énergie d'activation est déterminée par le tracé du graphe $\ln k_2 = f(1/T)$ qui est représenté par la figure (VI-32).

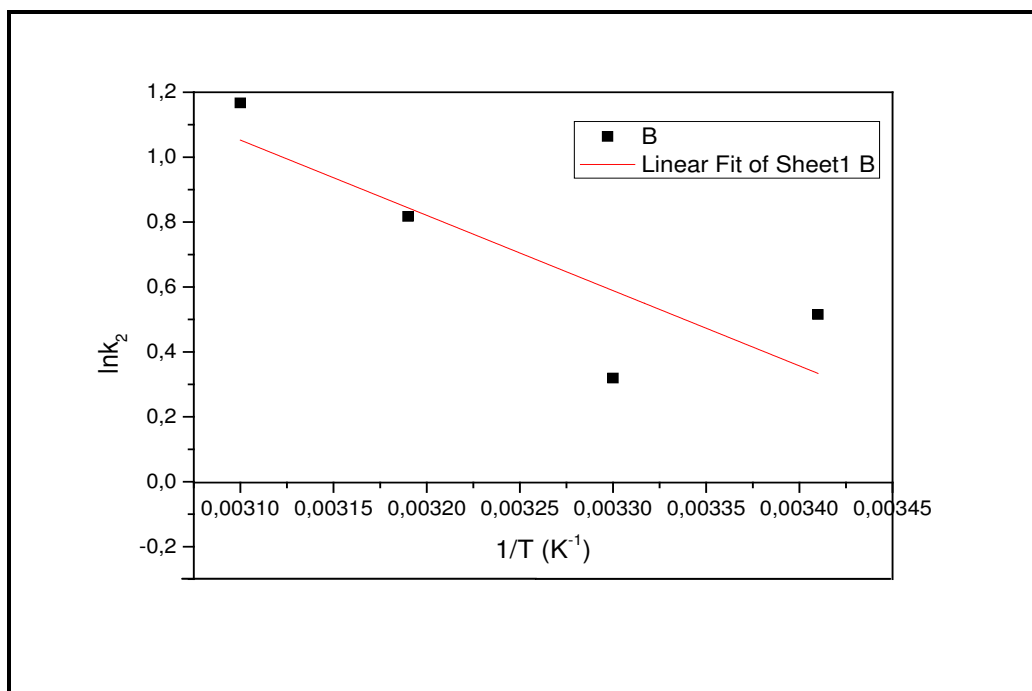


Figure VI-32: Variation de la constante de vitesse en fonction de $1/T$.

La pente de la droite est égal à $-E_a/R$. L'énergie d'activation est de **19,268 kJ/mole** pour le colorant rouge maxilon ce qui correspond à une physisorption réversible n'entraînant pas de modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption).

CONCLUSION GENERALE

Les produits naturels restent toujours une source inépuisable de structures complexes et diverses vu le rôle que peuvent jouer certains composés purs dans beaucoup d'applications, à savoir l'industrie pharmaceutique, alimentaire, cosmétique, parfumerie, etc...

Dans le but de la valorisation des produits naturels, nous avons sélectionné une espèce de gingembre pour extraire leurs huiles essentielles (H.E) qui prennent de plus en plus d'importance dans la recherche pharmaceutique et agroalimentaire, ensuite nous avons traité les déchets de l'extraction pour l'utiliser en adsorption.

- L'extraction de l'huile essentielle des rhizomes de gingembre a été réalisée par hydrodistillation. Nous avons étudié, en premier lieu, la cinétique de l'extraction pour les rhizomes de gingembre, cette cinétique a mis en évidence la présence de deux phases : une transitoire et l'autre stationnaire pour déterminer le temps de l'extraction qui est de trois heures et demi, Le rendement a été voisin de 0,7 %.
- L'analyse par GC/MS montre que l'huile essentielle extraite à partir de rhizomes de gingembre a permis la détermination de la composition chimique qui contient des composés majoritaires : α -zingibérène de (25,09 %) ; géraniale (11,04 %) ; géraniol (9,87%) ; β -bisabolène (7,02 %) ; 1,8-cinéole (6,53 %) et α -terpinéol (6,05 %).
- Le travail réalisé au cours de ce mémoire s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées. Il a pour objectif d'étudier l'élimination d'un colorant textile : le rouge maxilon par les résidus d'extraction des huiles essentielles (HE), ce dernier est utilisé comme un biosorbant.
- Dans notre travail, nous nous sommes intéressées à l'étude de l'influence des différents paramètres opératoires liés au milieu et au système adsorbant /adsorbât sur le taux d'élimination du rouge maxilon. Nous avons constaté que les paramètres expérimentaux tels que : la concentration initiale, la masse d'adsorbant, le pH de la solution et la température influencent la capacité d'adsorption.
- L'étude de la cinétique d'adsorption de rouge maxilon sur les résidus d'extraction des huiles essentielles H.E a démontré que : l'équilibre est atteint après un temps de contact de 10 minutes ; pH initial de la solution (7,8) ; masse du biosorbant (10

g/L) ; température de la solution ($T= 20^{\circ}\text{C}$) ; diamètre des particules ($d=600 \mu\text{-m}$) ; vitesse d'agitation ($N= 500 \text{ tr/min}$) et la concentration initiale du colorant ($C_0= 50 \text{ mg/L}$).

- Les isothermes d'adsorption du rouge maxilon sur les résidus d'huile essentielle. sont en accord avec le modèle de Langmuir. Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle pseudo-second ordre.
- L'étude thermodynamique nous a permis de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques de colorant sur notre biosorbant (rhizome de gingembre).
 - L'énergie d'activation, est de 19, 268 KJ /mole inférieure à 50 KJ /mole correspond à une physisorption réversible, ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules a proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Walls.
 - L'énergie libre ΔG est négative c'est une adsorption de nature spontanée.
 - La variation de l'enthalpie ΔH° ; et l'entropie ΔS° sont positive
- Plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour poursuivre ce travail :
 - Une étude en continue est souhaitable ;
 - Une étude de couplage photocatalytique, fenton, traitement biologique
 - Une étude sur une irradiation solaire ;
 - Utiliser de plus fortes concentrations.
 - Essais avec d'autres polluants pharmaceutiques, pesticides etc...



Références bibliographiques

- [1]: Khalfaoui, A. (2012). Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : application aux peaux d'orange et de banane. Doctorat en Génie des Procédés. Université Mentouri de Constantine. Alger.
- [2]: Rana, T., Gupta, S., Kumar, D., Sharma, S., Rana, M., Rathore, VS., Pereira, Ben M.J. (2004). Toxic effects of pulp and paper-mill effluents on male reproductive organs and some systemic parameters in rats, *Environ, Toxicol, Pharmacol*, 18 (1), 1-7.
- [3]: Ali, M., Sreekrishnan, T.R. (2001). Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents, *Adv, Environ, Res*, 5 (2), 175-196
- [4]: Pokhrel, D, Viraraghavan, T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater, *Sci, Total, Environ*, 333 (1-3), 37-58.
- [5]: Azoug, M. (1997). Analyse par GC/MS d'huile essentielle de Géranium-passant en Algérie. Mémoire de magister. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene USTHB. Alger.
- [6]: Bruneton, J. (1993). *Pharmacognosie, TEC&DOC*. Paris.
- [7]: Brenadet, M. (1983). *La phyto-aromathérapie pratique*, édition Dangles, 2^{ème} édition, France.
- [8]: Binet, P., Brunel, J.P. (1993). *Physiologie végétal. Tome III*, édition Doin.
- [9]: Seguin E., Ghestem A., Ovecchioni M. (2001). *Le préparateur en pharmacie, Botanique – Pharmacognosie-Phytothérapie*. Technique et documentation. Paris.
- [10]: Bruneton J. (1991). *Pharmacognosie, photochimies, plantes médicinales*. 3^{ème} édition Technique et documentation. Paris.
- [11]: Teggat, H. (2012). Optimisation et comparaison des cinétiques d'extraction des extraits aromatiques par procédés classiques et par micro-ondes. Mémoire magister en génie de l'environnement. Université Hassiba Ben Bouali – Chlef. Faculté de technologie. Département de génie des procédés. Alger.
- [12]: Bruneton J. *Phytochimie. Plantes médicinales* (1993). Tec et Doc Lavoisier, 915P Paris.
- [13]: Brenadet, M. (1983). *La phyto-aromathérapie pratique*. édition Dangles, 2^{ème} édition, France.
- [14]: Anonyme. *Plantes aromatiques*. Édition Rustica, (2003). Paris.
- [15]: Brunton. J. (1997). *Pharmacognosie, photochimie, plantes médicinales*. Edition Lavoisier, Paris.

[16] : Ait-ouazzou ,A. (2002).Extraction et identification des huiles essentielles de Mentha Viridis.L (menthe verte). Mémoire d'ingénieur, ENSA, Alger.

[17] : Bertouche,S. (2009). Optimisation des procédés de récupération d'extrait naturels d'origine végétale. Mémoire d'ingénieur, ENSA, Alger.

[18] : Hurabielle, M. (1981).Abrégé de matière médicale pharmacognosie. Édition Masson, Paris.

[19] : Brunton, J. (1993). Pharmacognosie, photochimie, plantes médicinales. Edition Lavoisier, Paris.

[20] : Bruneton, J. (1979).Pharmacognosie. TEC&DOC, Paris.

[21] : Georges , S.O. (1979). Les huiles essentielles, généralités et définition .Traité de phytothérapie et d'aromathérapie. Edition Maloine . Paris.

[22] : Bachelot.C, Blaise. A, Corbel. T, Guernic. A. (2006). Huiles essentielles. Edition Maloine. France.

[23] : Moghrani, H. (2009). Extraction des huiles essentielles du Myrte et de l'Eucalyptus globulus par entraînement de la vapeur d'eau .Thèse de doctorat en en génie de l'environnement. USTHB. Alger.

[24] : Aissani K , Khamari ,A.(2011). Utilisation des huiles essentielles pour lutter contre les parasites externes chez les animaux. Mémoire d'ingénieur en génie des procédés, Option génie pharmaceutique. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene. USTHB. Alger.

[25]: Saidani, S. Nass-Araba , A.(2001). Contribution à l'étude des huiles essentielles de deux plantes .Eucalyptus Globulus Labill et Eucalyptus Citriodora Hook . Mémoire d'ingénieur. Institut National Agronomie, INA. Alger.

[26] : Paris, M., Hurabielle , M.(1981). Abrégé de : Matière Médicale, Tome I, édition Masson, Paris.

[27] : Paris, R.R , Mayse, H.(1965).Précis de : Matière Médicale (Pharmacognosie), Tome I, édition Masson, Paris .

[28] : Buronzo , A. (2008). Grand guide des huiles essentielles, édition Hachette pratique. Paris .

[29] : Lucchesi , M.E (2005). Extraction par micro-ondes » conception et application à l'extraction des huiles essentielles, thèse de Doctorat en génie pharmaceutique. Université de la Réunion. France.

[30]: Eissiere. P. J. (1991). Chimie des substances odorantes, édition Lavoisier, Paris.

[31] :Bernard, T, Perrineau, F. Bravo. R, Gasset , A. (1988). Extraction des huiles essentielles, Chimie et technique information chimie N°298.

[32] : Salle, J.L. (1991). Le toutime en phytothérapie. Edition Frisson Roche, Paris.

[33] : Collin, G.(2000). Technique d'extraction des produits naturels. Revue scientifique N°13.

[34] : Gigon F. (2012).Le gingembre, une épice contre la nausée. Phytothérapie. 10(2) :87-91.

[35] : Singh G, Kapoor IP, Singh PK, de Heluani CS, de Lampasona MP, Catalan CA. (2008).Chemistry, antioxidant and antimicrobial investigations on essential oil and oleoresins of Zingiber officinale , Food Chem Toxicol. 46(10): 3295-302.

[36]: Ali BH, Blunden G, Tanira MO, Nemmar A.(2008). Some phytochemical, pharmacological and toxicological properties of ginger (Zingiber officinale Roscoe): a review of recent research. Food Chem Toxicol; 46(2): 409-20.

[37]: Faivre Cl, Lejeune R, Staub H, Goetz P. (2006). Zingiber officinale Roscoe. Phytotherapie. ; 4(2) ; 99-102.

[38] : Chouleur f ,G.Gilson C ,Salelle M.(2007-2009).Le gingembre .DUT Génie biologique Université Nancy.Henri Poincaré.

[39] : gingembre www wikipedia .

[40] : Benzeggouta N .(2015).Evaluation des effet biologique extraits aqueux de plantes medicinales seules et combinées. Thèse de doctorat en pharmaco-chimie. Université Mentouri- Constantine. Alger.

[41] : Ouamba J.M. (1991).Valorisation chimique des plantes aromatiques du Congo, Extraction et analyse des huiles essentielles, Oxydation des aldéhydes naturels, Thèse, Sciences et techniques du Languedoc, Université Montpellier.

[42] : Sacchetti G., Maietti S., Muzzoli M., Scaglianti M., Manfredini S, Radice M., Bruni R. (2010). Comparative evaluation of 11 essential oils of different origin as functional antioxydants, antiradicals and antimicrobials in food . Food Chemistry 91(2005) pp 621-632..

[43]: www.florame.co.jp/chromatography/chg_ginger/GingembreLOT9881.

[44] : Boulal A , Bouachema , M.(2014). Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation. Thèse de master en génie d'environnement .Université. Mohamed Boudiaf. Oran. Alger.

[45] : Dhina, F. (2014) .Etude de l'élimination de colorants en solution aqueuse par biosorption sur les feuilles du pistachier lentisque suivie d'une photocatalyse hétérogène. Mémoire de magister en génie de l'environnement. Université d'USTHB. Alger.

[46] : Moumenine, S. (2011). Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant. Mémoire de magister en génie de l'environnement. Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen. Alger.

[47] : Ben Mansour, H. (2011). Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE) .P209 -239.

[48]: Bizani E ; Fytianos K ; Poullos ,I ; Tsiridis, V. (2006). Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. J. Hazardous Materials 136, 85–94.

[49] : INRS. (2004). Dermatoses professionnelles aux colorants. Document pour le médecin de travail, N°100.

[50] : Preat ,J.(2008).Elaboration d'une méthode théorique pour la détermination et la prédiction des couleurs de colorants carbonyles .

[51] : Capon ,M ;Courilleau ,V ; Valette , C. (1993). Chimie des couleurs et des odeurs, Jan. P82 204-406. (Association Culture Technique).

[52]: Rehn, L. (1895). Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. Arch. Klein Chir, 50 -588.

[53]: IARC. (1982). World Health Organization International Agency for research on cancer, Monographs on the evaluation of the carcinogenic rsk of chemicals to human, "Some industrial chemicals and dyestuff". Journale .Lyon, France.

[54]: Combes, R.D; Haveland, R.B. (1982). Smith, A review of the genetoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, trphenylmethane and xanthene dyes. Mutation Research/ Reviews in genetic toxicology. 98 101-243.

[55] : Pagga ,U ; Brown ,D. (1986). Chemosphere 15 - 479-491.

[56]: EPA. (1998). Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3.

[57] : Manahan S.E. (1994). Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A.,

[58]: Jamison., J.M. Krabill., K. Hatwalkar. A., Jamison, E., Tsai , C .Cell. Biol. (1990) . Int. Rep. 14 -1075-1084

[59]: Barclay S, C. Buckley. (2000). Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South

Africa, For the south African. Water Research Commission.

[60] : Kurbus, Y.M ; Slokar, A.M.((2002). Le Marechal, Dyes Pigments P 67-78.

[61] : López C., Valade A. G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B., Lema J. M., Anal. (2004). Biochem. 335, 135–149.

[62]: Rai, H.S.. Bhattacharyya M.S, Singh, J. Bansal T.K ,Vats , P. Banerjee, U.C (2005).Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 35. 219–238

[63]: Barclay S., Buckley C.(2000).Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission.

[64] : Vendevivere, PC ; R. Bianchi, W. Verstraete, J. (1998) .Chem. Technol. Biotechnol. 72 289-302.

[65] : Oubagha N. (2011). Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Mémoire de magister en chimie de l'environnement. Université Mouloud Mammeri .Tizi ousou. Alger.

[66] : Tatianne F. (2011). Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de doctorat. Université D'Orleans école doctorale sciences et technologies institut de chimie organique et analytique.

[67]: Sun L. M, Meunier F. (2003). Adsorption, aspects théoriques, Les techniques de l'Ingénieur, J2730.

[68] : Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R., Rouquerol J. (2003).Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Techniques de l'Ingénieur, P 1050.

[69] : Nait Merzoug ,N .(2014). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de magister en chimie physique et analytique. Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras.

[70] : Tebani, S. (2013). Elimination des colorants par biosorption et photo dégradation dans un réacteur agite. Mémoire de magister en génie de l'environnement. Université USTHB, Alger.

[71]: Giles C. H, Smith D., Huitson A., A.(1974). General treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Journal Colloid Interface 47, 755-765.

[72] : Cardot ,C.(1999). Les traitements de l'eau. Editions Ellipses. Paris 92.

[73]: HMF. Freundlich, (1006). Over the adsorption in solution. J. Physical. Chem. 57, 1906, 385-471.

-
- [74]: Freundlich H. (1907). Ueber die Adsorption in Loesungen. *J. Phys. Chem.*, 57, 385-470.
- [75]: Langmuir I. (1918). Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- [76]: Tempkin M.J. & Pyzhev V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochim.*, 12, 217-222.
- [77]: Dubinin – Raduskevich (1960). The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically Non-Uniform surface. *chem.rev* 600.235-266
- [78]: Hasany, S, M. Chaudhary, M.H.(1996). Sorption potential of hare river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution. *appl.rad.isot*,47:467-471.
- [80]: Lagergren, S; Svenska, B.K.(1898). Zur Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Vetenskapsakad. Handl*, 24 -1–39.
- [81]: Ho, Y.S., McKay, G. (1999). Pseudo-second-order model for sorption processes. *Process Biochem*, 34, 451-465.
- [82]: Chien, S, H., Clayton, W.R., (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 265-268.
- [83]: Gupta V.K. Mittal A, Malviya A., Mittal, J.(2009). Adsorption of carmoisine A from wastewater using waste materials—Bottom ash and deoiled soya, *Journal of Colloid and Interface Science* 335- 24–33
- [84]: Urano, K., Tachikawa, H. (1991). Process development for removal and recovery of phosphorus from waste water by a new adsorbent. II. Adsorption rates and breakthrough curves. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1897-1899.
- [85]: Benguella, B ; Yacouta-Nour, A. (2009). Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, *C. R. Chimie* 12 ,762-771.
- [86]: AFNOR. (1981). *Corps Gras, Graines oléagineuses ; Produits dérivés. Recueil de normes françaises ; Paris*, pp.176-259
- [87]: Twidwell, E.K. (2002). Use a Microwave Oven to Determine Moisture Content of Forages, Wagner J.J et Thiex Nancy .J, Ex 8077. P2.
- [88]: Laverdière, F., Holstein, A, Thiebaut, L., Mallee, R., Gravejat, G. (1999). Les principales méthodes d'analyse. dossier couplage sciences des processus industriels et naturels (SPIN), Edition DESCLOZEAUX B.
- [89]: BEP OUVRE MAT (2008). Analyse d'un dossier et rédaction d'un mode opératoire.
- [90]: WWW.Colorant rouge maxilon colorant textile basique
-

[91] : AFNOR. (2000). Recueil de normes : les huiles essentielles. Tome 2. Monographies relatives aux huiles essentielles. AFNOR, Paris, 661-663.

[92] : Andraisiherana, S.M. (2009). Contribution à l'étude de l'huile essentielle de gingembre en vue d'une meilleure exploitation. Mémoire d'ingénieur. Université d'Antananarivo, Madagascar.

[93] : Beleroussi, A. (2014). Etude d'extraction de colorant par adsorption sur des substances naturelles. Mémoire de Master. Université Mohamed Boudiaf d'Oran, Alger.

[94] : Yeddou N, (2007). Traitement des effluents textiles par adsorption sur des matériaux naturels. Thèse de doctorat en génie d'environnement. Université USTHB. Alger.

[95] : Elbariji S ; Elamine, M ; Eljazouli, H ; Kabli, H ; Lacherai , A ; Albourine , A . (2006). Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. *C.R. Chimie*, 9, 1314-1321.

[96]: Deniz , F, Saadet , D, Saygideger . (2010). Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf, *Desalination*, P2.

Annexe (A) : Appareillage.

1- SPECTROPHOTOMETRE UV-VISIBLE

Un spectrophotomètre UV-visible est constitué de la réunion de trois parties : la source ; le système dispersif et le détecteur. L'échantillon (colorant+biomasse) est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif .Le schéma du spectrophotomètre UV-visible est donné dans la figure suivante.

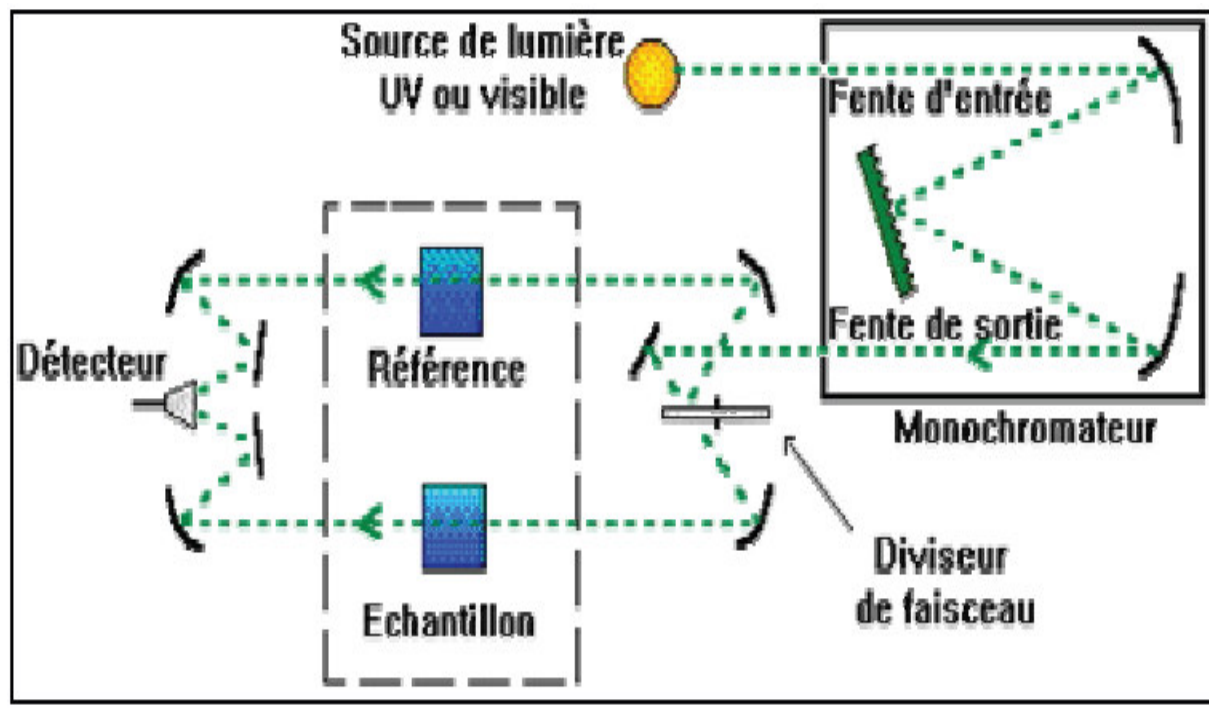


Figure A.1: L'appareillage d'un spectrophotomètre UV-visible.

Le domaine spectral de l'UV-visible est largement exploité en analyse quantitative .les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorption de la lumière par un composés à sa concentration.

2-CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)

Les étapes de fonctionnement l'appareil de CPG est :

- On injecte huile essentielle dans l'appareil à l'aide d'une micro-seringue.
- Le liquide est vaporisé puis emmené dans une colonne (de longueur comprise entre 1 et 50 m) placée dans un four thermostat. Les vapeurs sont poussées par un gaz vecteur (diazote).

- A la sortie, la molécule est fragmentée puis un détecteur mesure la quantité de débris qu'il envoie comme signal sur une table traçante.
- On obtient un spectre où apparaissent des pics d'intégration proportionnelle à la quantité de produit injecté. Le pic est caractérisé par son temps de rétention, porté en abscisse.
- Selon la nature de la colonne (polaire ou pas) et de la température du four, du choix de gradient de température, le temps de rétention est variable.

Chromatographie en phase gazeuse passe par trois parties : Le schéma du CPG est donné dans la figure suivante.

- **L'injecteur** : L'échantillon est introduit avec une micro-seringue, à travers un septum en élastomère, dans la chambre de vaporisation. L'injecteur a une double fonction : il porte l'échantillon à l'état de vapeur, puis il l'amène dans le flux gazeux en tête de colonne.

- **La colonne** : elle est placée dans une enceinte à température régulée. Elle se présente sous la forme d'un tube de silice, enroulé sur lui-même et de longueur allant de 1 à plus de 60 m. Entraînés par un gaz vecteur inerte, les analyses étudiées sont séparées en fonction de leur capacité d'interaction avec la phase stationnaire.

- **Le détecteur** : il s'agit du module qui va permettre de détecter voire d'identifier les composés en sortie de colonne.

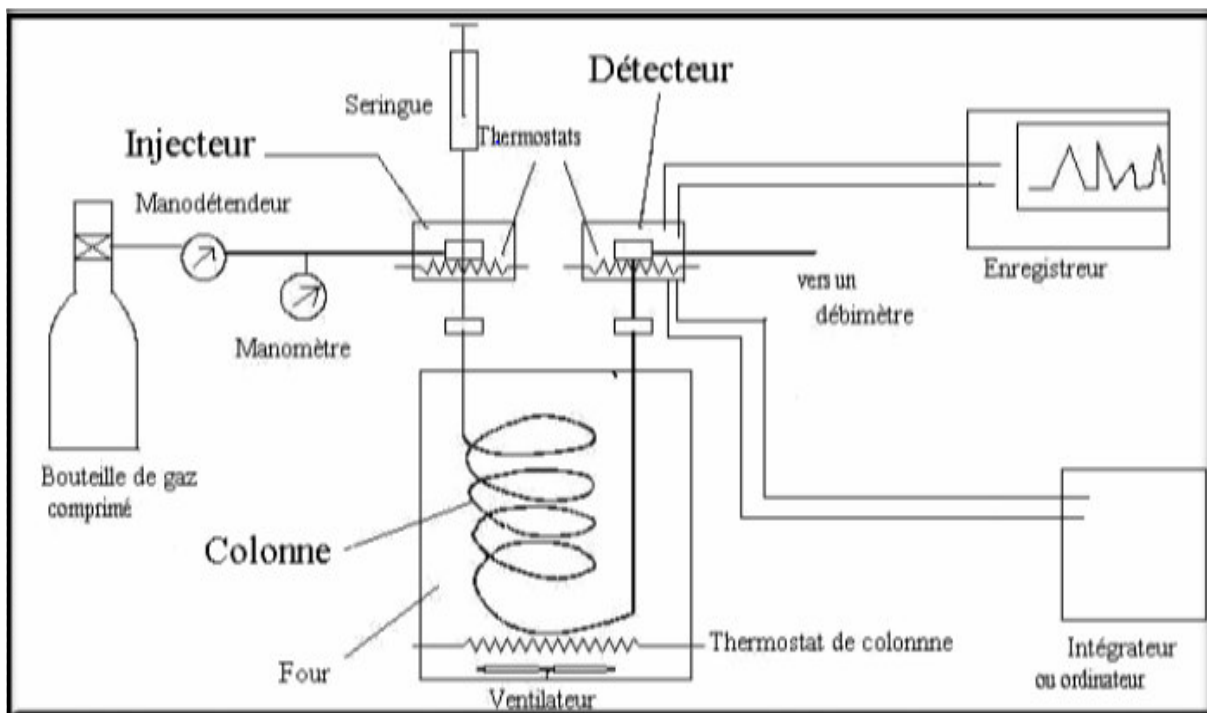


Figure A.2 : Schéma explicatif de chromatographie en phase gazeuse (CPG).

A.3- Chromatogramme en phase gazeuse couplée a spectromètre de masse (GC/ MS) :

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectromètre de masse (GC/MS), il s'agit d'un couplage entre une méthode de séparation des constituants d'un échantillon (GM) et une méthode de quantification (dosage) des molécules d'intérêt ainsi séparées (MS)

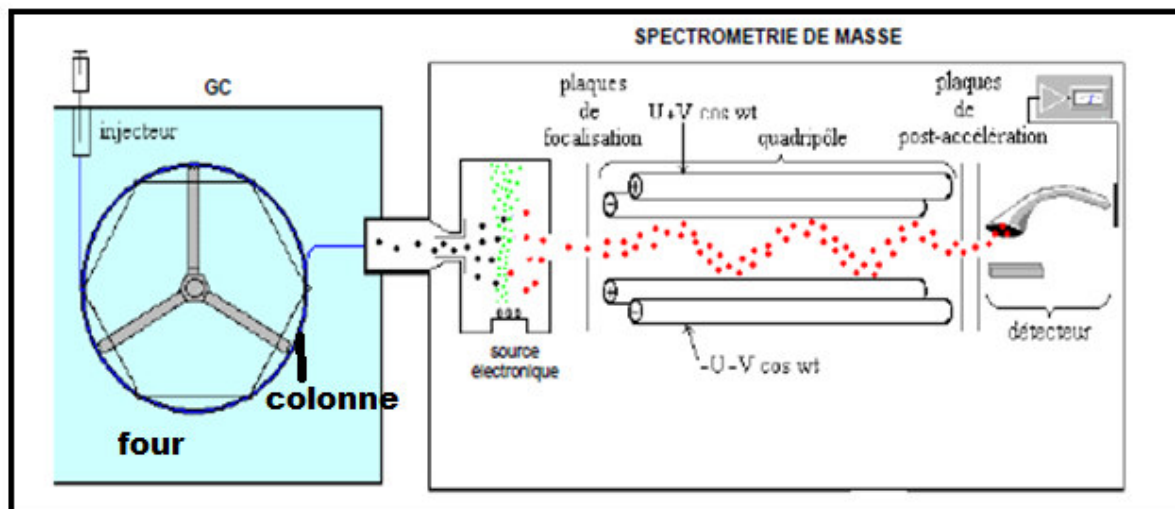


Figure A.2.2 : Schéma explicatif de chromatographie en phase gazeuse COUPLE.

Le principe de la chromatographie en phase gazeuse est la séparation des constituants d'un mélange mise sous forme vapeur, et entraîné dans une colonne qui va séparer les différents composés en fonction de leur affinité avec sa surface.

- Dans un premier temps, l'échantillon d'intérêt passe par une phase d'extraction éventuelle, ensuite l'échantillon est vaporisé par chauffage, injecté dans le chromatographe en phase gazeuse. A ce niveau-la les molécules gazeuses, transportées par un gaz vecteur (Hélium) sont séparées du fait de leurs différentes propriétés chimiques. La colonne du chromatographe est tapissée d'un film (phase stationnaire) qui peut retenir plus ou moins les composés qui y passent selon leurs affinités. A la sorties de la colonne, on peut donc analyser les composées un à un puisqu'ils auront un temps de rétention (temps de sortie de la colonne) qui leur sera propre. Ont obtient un chromatogramme qui montre une intensité de signal des composés séparés en fonction de leur temps de rétention.
- Dans un deuxième temps, les composés séparés arrivent dans le spectromètre de masse afin de détection. Ils sont ionisés par un mécanisme d'impact électronique. Les molécules sont ensuite soumises à collision, fraction nées, et les différents fragments

sont analysés en déterminant leur masse propre. Ceci permet l'obtention d'un spectre de masse caractéristique, véritable « empreinte génétique » de la molécule mère.

Le chromatogramme et le spectre de masse sont traités simultanément pour le rendu des résultats grâce à une interface informatisée, avec des étalons internes intégrés durant la préparation de l'échantillon, il est possible de quantifier les composés .

3-MODE OPERATOIRE DU Matériel (MEB) :

- Nettoyer les supports en forme de disque de 1cm de diamètre ;
- Polir avec du papier verre ;
- Coller du papier adhésif sur le support sur lequel l'on mettra une petite quantité de notre échantillon;
- Placer dans le disque qui peut contenir jusqu' à quatre supports ;
- Le balayage par faisceau d'électron doit se faire sous vide, le pompage sous vide se fait en deux paliers. Placer le disque dans le hublot, fermer et déclencher le pompage sous vide

Primaire jusqu'à attendre une pression de l'ordre de 10^{-3} millibars. Le second pompage se déclenche, alors, pour attendre une pression de l'ordre de 10^{-5} millibars

- Vérifier qu'il a production d'électron avant d'entamer l'analyse. l'affichage sur l'écran de la mention « Ready » implique qu'il ya production d'électrons et que l'analyse peut , donc être entamée ;
- Visualiser les images de échantillon;
- La tension d'accélération des électrons, l'agrandissement et la barre microscopique seront affichés sur les images.

Annexe (B) : Les résultats

Tableau B-1 : Rendement d'extraction d'huile essentielle de rhizome de gingembre.

N°D'extraction	Date de l'extraction	Masse de la charge (g)	Début de l'extraction	1 ^{er} goutte	Fin de l'extraction	Masse du HE (g)	Rendement R _d (%)
1	01/03/2015	100	10h00	10h40	14h10	0,724	0,680
2	02/03/2015	100	10h05	10h41	14h11	0,699	0,657
3	03/03/2015	100	10h01	10h42	14h12	0,712	0,669
4	04/03/2015	100	10h07	10h53	14h23	0,754	0,708
5	08/03/2015	100	10h10	10h58	14h28	0,778	0,731
6	09/03/2015	100	10h02	10h40	14h10	0,801	0,753
7	10/03/2015	100	10h10	10h46	14h16	0,698	0,656
8	11/03/2015	100	10h11	10h48	14h18	0,774	0,727
9	15/03/2015	100	10h15	10h45	14h15	0,82	0,770
10	16/03/2015	100	10h13	10h42	14h12	0,712	0,669
11	17/03/2015	100	11h04	11h42	15h12	0,688	0,646
12	18/03/2015	100	10h15	10h57	14h28	0,809	0,760
13	19/03/2015	100	10h06	10h52	14h22	0,788	0,740
14	06/04/2015	100	10h17	10h53	14h23	0,77	0,723
15	07/04/2015	100	10h00	10h41	14h12	0,758	0,712
16	08/04/2015	100	10h10	10h55	14h25	0,811	0,762
17	09/04/2015	100	11h20	12h02	15h32	0,777	0,730
18	12/04/2015	100	10h01	10h47	14h17	0,744	0,699
19	13/04/2015	100	10h22	11h08	14h42	0,659	0,619
20	14/04/2015	100	10h25	11h09	14h40	0,772	0,725
21	15/04/2015	100	10h07	10h50	14h21	0,691	0,649
22	19/04/2015	100	11h05	11h51	15h22	0,711	0,668
23	20/04/2015	100	10h26	11h06	14h36	0,809	0,760
24	21/04/2015	100	10h37	11h16	14h46	0,694	0,652
25	22/04/2015	100	10h28	11h14	14h44	0,785	0,738

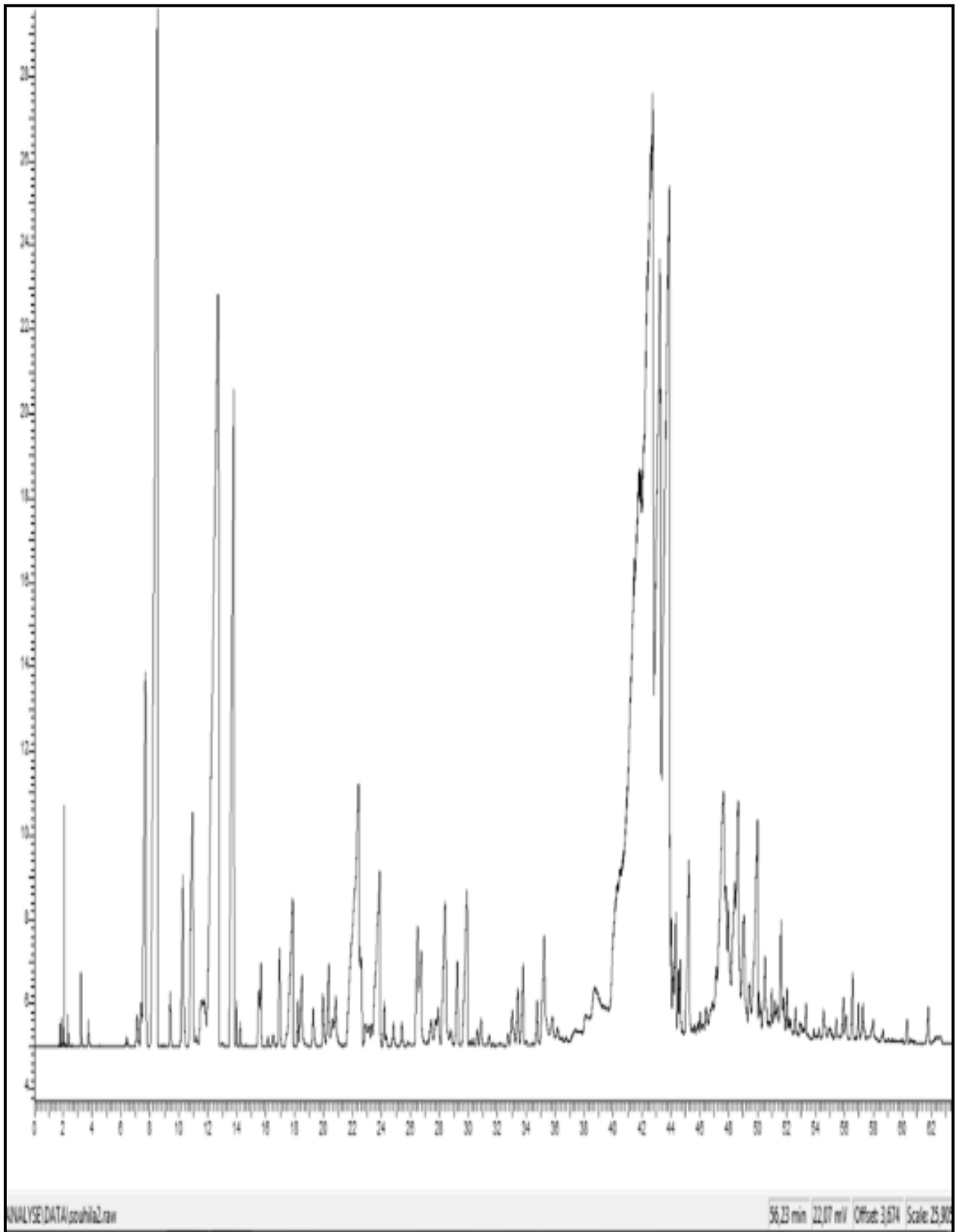
$$R_d = \frac{\sum_{i=1}^{n=25} R}{\sum_{-} n} = 0.779 \%$$

Avec : n : nombre d'essai

Tableau (B-2) : Evolution de la masse d'huile essentielle en fonction du temps.

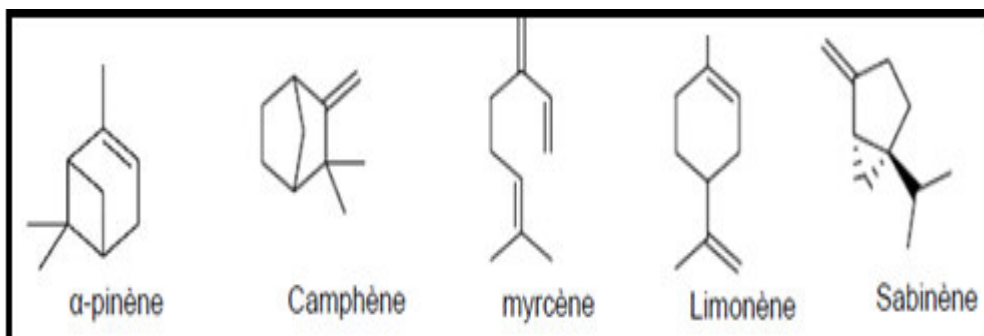
Temps (min)	Masse (g)								
	0	30	60	90	120	150	180	210	240
1	0	0,09	0,199	0,394	0,512	0,631	0,718	0,724	0,724
2	0	0,099	0,203	0,392	0,511	0,639	0,729	0,799	0,799
3	0	0,097	0,186	0,388	0,499	0,629	0,721	0,762	0,762
4	0	0,101	0,159	0,401	0,52	0,625	0,719	0,754	0,754
5	0	0,008	0,189	0,379	0,521	0,621	0,722	0,778	0,778
6	0	0,103	0,188	0,379	0,515	0,635	0,715	0,801	0,801
7	0	0,088	0,19	0,385	0,52	0,64	0,689	0,769	0,769
8	0	0,091	0,185	0,374	0,499	0,655	0,712	0,774	0,774
9	0	0,099	0,191	0,38	0,491	0,647	0,724	0,821	0,821
10	0	0,085	0,159	0,384	0,498	0,635	0,711	0,722	0,722
11	0	0,079	0,159	0,399	0,521	0,622	0,701	0,788	0,788
12	0	0,082	0,166	0,408	0,522	0,63	0,709	0,809	0,809

Figure B-1 : Chromatogramme Huile essentielle « *zingiber officinale* »

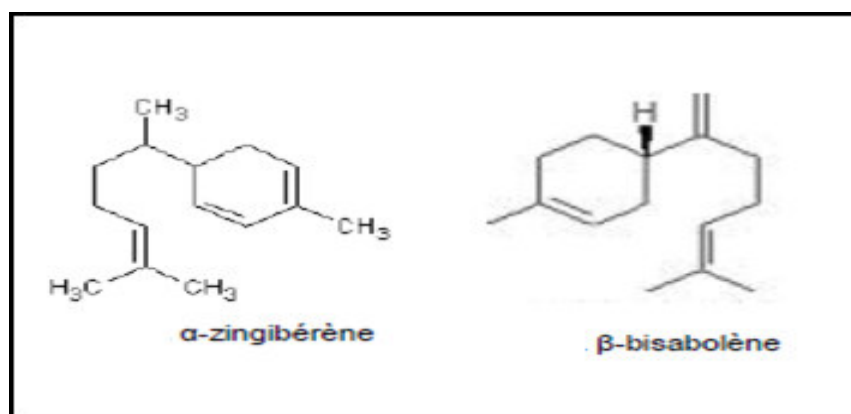


4- STRUCTURES MOLECULAIRES DES CONSTITUANTS DE L'HUILE ESSENTIELLE DE *ZINGIBER OFFICINALE*.

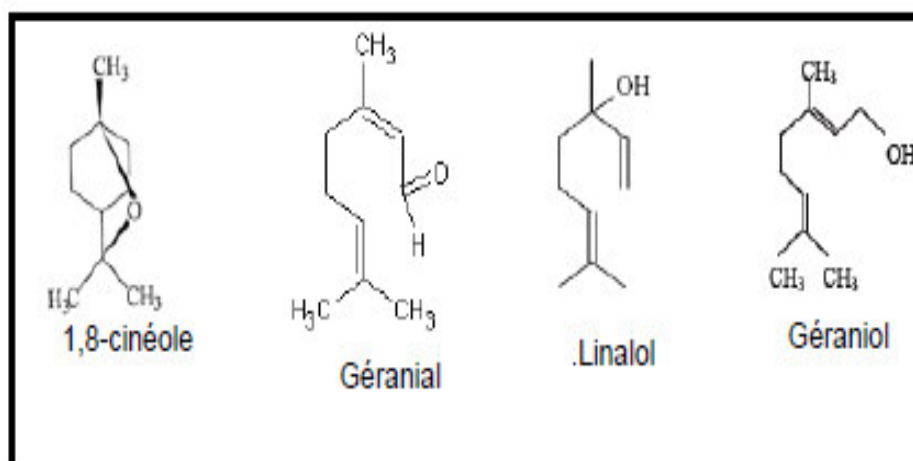
a- Les monoterpènes.



b- Les sesquiterpènes.



c- Produits oxygènes.



Résumé

L'objectif de cette étude, est l'application du procédé d'adsorption de colorant textile rouge maxilon en solution aqueuse sur un matériau des résidus de l'extraction.

L'extraction des huiles essentielles de rhizome de gingembre se fait par une technique classique d'Hydrodistillation est nous déterminerons : Les paramètres organoleptiques ; taux d'humidité ; rendement d'extraction ; la cinétique d'extraction et L'analyse par chromatographie en CPG et GC/MS .Par la suite , nous appliquons le procédé d'adsorption sur La caractérisation de ce matériau a bien montré la possibilité de sa valorisation. qu'il nécessite de connaître : les propriétés du matériau adsorbant (pH_{pzc} ,MEB et FTIR) .Une étude systématique a été effectuée pour examiner l'influence de certains paramètres opératoires sur le rendement d'adsorption à savoir : temps de contact, pH, masse de la biomasse, vitesse de l'agitation, diamètre des particules, température et la concentration initiale du colorant. Les résultats obtenus sont très prometteurs. En effet, un rendement d'adsorption de 95% pour rouge maxilon obtenu dans les conditions opératoires (concentration de colorant de 50 mg/L, masse de l'adsorbant de 10 g, pH initial de la solution 7, 8. L'étude cinétique a montré que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout des premières 10 min de contact adsorbant-adsorbât. L'isotherme d'adsorption de colorant a été étudiée en examinant l'application des modèles linéaires et non linéaires : Les résultats obtenus indiquent que le modèle de Langmuir ($R^2 = 0,9999$) décrit convenablement les résultats expérimentaux pour le colorant. En outre l'étude cinétique de l'adsorption révèle que la vitesse de la réaction est du pseudo second ordre. De même, nous avons appliqué aux résultats expérimentaux le modèle de la diffusion intraparticulaire .La détermination des paramètres thermodynamiques a permis de conclure que le processus d'adsorption de colorant est spontané ; endothermique et l'adsorption et de type physisorption.

.....