

# الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

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



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des sciences et de la technologie

Département de Génie des procédés

N° :...../2023

## **MEMOIRE DE MASTER**

**DOMAINE : Sciences et Technologies**

**FILIERE: Génie des procédés**

**SPECIALITE : Génie des procédés de l'environnement**

### **Thème**

**Extraction des composés phénoliques présents dans le liège de la  
région de Jijel et leur utilisation en adsorption du chrome  
hexavalent**

**Présenté Par : Allaba Sofiane**

**Encadré Par : Dr.Z.Sfaksi**

**Houche El Houcine**

**Date de soutenance : 27/06/2023**

#### **Jury de Soutenance**

**Président : A. Zazoua**

**Grade : Professeur**

**Univ MSB Jijel**

**Encadreur : Z. Sfaksi**

**Grade : MCB**

**Univ MSB Jijel**

**Examineur : F. Belferdi**

**Grade : MCA**

**Univ MSB Jijel**

**Promotion : 2022 /2023**

## **Résumé**

Ce travail a pour objet d'étudier et de modéliser l'extraction des composés phénoliques présents dans le liège et leur utilisation en adsorption du chrome hexavalent.

L'extraction des tanins de liège par la méthode de macération donne un rendement relativement faible de 3.3 %.

La caractérisation de différents produits de macération avec FTIR démontre que les différentes bandes détectées par analyse FTIR correspondent à celles des composés phénoliques.

Les effets des paramètres opératoires sur l'adsorption du chrome hexavalent tels que le pH de la solution, la température et le temps d'équilibre ont été étudiés et discutés.

Les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre sont utilisés pour analyser les données cinétiques. Les résultats obtenus montrent que les cinétiques de sorption sont adéquatement décrites par l'équation de pseudo-second ordre.

La détermination d'isotherme d'adsorption du chrome (VI) sur les tanins montre une allure du type S. La forme S montre que les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Il a été montré que la forme III du modèle de Langmuir donne un meilleur ajustement des données expérimentales par rapport à celui de Freundlich. L'application des modèles de Temkin et Elovich montre que les deux isothermes peuvent décrire les données expérimentales.

## **Abstract**

This work aims to study and model the extraction of phenolic compounds present in cork and their use in adsorption of hexavalent chromium.

The extraction of cork tannins by the maceration method gives a relatively low yield of 3.3%.

The characterization of different maceration products with FTIR demonstrates that the different bands detected by FTIR analysis correspond to those of phenolic compounds.

The effects of operating parameters on the adsorption of hexavalent chromium such as solution pH, temperature and equilibrium time were studied and discussed.

Pseudo-first-order and pseudo-second-order models are used to analyze kinetic data. The results obtained show that the sorption kinetics are adequately described by the pseudo-second order equation.

The determination of the adsorption isotherm of chromium (VI) on the tannins shows an S-type shape. The S-shape shows that the adsorbed molecules promote the subsequent adsorption of other molecules (cooperative adsorption). It has been shown that Form III of the Langmuir model gives a better fit of the experimental data compared to that of Freundlich. Application of the Temkin and Elovich models shows that both isotherms can describe the experimental data.

## ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة ونمذجة استخلاص المركبات الفينولية الموجودة في الفلين واستخدامها في امتصاص الكروم سداسي التكافؤ.

ينتج عن استخلاص العفص من الفلين بطريقة النقع عائداً منخفضاً نسبياً يبلغ 3.3٪.

يوضح توصيف منتجات النقع المختلفة باستخدام FTIR أن النطاقات المختلفة التي تم الكشف عنها بواسطة تحليل FTIR تتوافق مع تلك الخاصة بالمركبات الفينولية.

تمت دراسة ومناقشة تأثير معاملات التشغيل على امتصاص الكروم سداسي التكافؤ مثل درجة الحموضة ودرجة الحرارة ووقت التوازن.

تُستخدم النماذج الزائفة من الدرجة الأولى والنماذج الزائفة من الدرجة الثانية لتحليل البيانات الحركية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن حركية الامتصاص موصوفة بشكل مناسب بواسطة معادلة الدرجة الثانية الزائفة.

يُظهر تحديد متساوي امتصاص الكروم (VI) على العفص شكلاً من النوع S. يوضح الشكل S أن الجزيئات الممتصة تعزز الامتصاص اللاحق للجزيئات الأخرى (الامتصاص التعاوني). لقد ثبت أن النموذج III من نموذج Langmuir يعطي ملاءمة أفضل للبيانات التجريبية مقارنة ببيانات Freundlich. يوضح تطبيق نماذج Temkin و Elovich أن النموذجين يمكنهما وصف البيانات التجريبية.

## **Remerciement**

*Nous remercions ALLAH tout puissant de nous avoir accordé volonté et patience dans l'accomplissement de ce travail.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude à notre encadreur, Madame Z. Sfaksi docteur à l'université de Jijel, pour l'intérêt qu'elle à portée à ce travail et pour ses orientations, ses conseils au long de réalisée de ce projet de fin d'étude.*

*Nous tenons aussi remercier tout les membres du jury qui ont fait l'honneur d'accepter de juger notre travail.*

*Ce travail à été réalisé au laboratoire de l'université. Nous remercions également les membres du laboratoire pour leurs soutiens et leurs encouragements.*

*Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail*

## *Dédicaces*

*A toute ma famille, mes amis, tous ceux qui  
m'ont aidé de près ou de loin, j'exprime ma  
gratitude*

*Sofiane*

## *Dédicaces*

*J'aimerais dédier ce mémoire à ma famille , mes  
amis , mes collègues , les ingénieurs de  
laboratoire , les enseignants et tous ceux qui ont  
contribué à cette réalisation*

*El Houcine*

# Sommaire



## Sommaire

### Table des matières

Remerciement	
Dédicaces	
Sommaire	
Introduction.....	1
<b><i>Chapitre I</i></b>	
I.1 Le liège .....	2
I.2 Composition chimique du liège .....	2
I.3 Propriétés physiques de Liège .....	2
I.3.1 Imperméabilité .....	2
I.3.2 Résistance aux chocs .....	2
I.3.3 Faible densité .....	3
I.3.4 Résistance à la compression.....	3
I.4 Propriétés chimiques de liège .....	3
I.4.1 Résistance chimique : .....	3
I.4.2 Inertie chimique : .....	3
I.4.3 Stabilité thermique : .....	3
I.4.4 Faible conductivité électrique :.....	3
I.5 Utilisations de liège.....	4
I.6 Les tanins .....	4
I.7 Classification des tannins .....	5
I.7.1 Tanins hydrolysables. ....	5
I.7.1 Propriétés des tanins hydrolysables : .....	5
I.7.1.1 Propriétés Chimique .....	5
I.7.1.2 Propriétés astringentes .....	6
I.7.1.3 Propriétés Physiques.....	6

I.7.1.4 Propriétés Biologique .....	6
I.7.2 Tanins condensés .....	7
I.7.2 Propriétés des tanins condensés .....	7
I.7.2.1 Propriétés Chimiques.....	7
I.7.2.2 Propriétés Physiques.....	8
I.7.3 Tanins complexes .....	8
I.3.1 Propriétés physico-chimiques .....	9
I.8 Méthodes d'extraction .....	9
I.9 Caractérisation des tanins .....	12
I.9.1 Méthodes de caractérisation.....	12
I.9.1.1 La spectroscopie FTIR.....	12
I.9.1.2 HPLC.....	13
I.8.1.3 La spectrométrie de masse.....	13

## *Chapitre II*

### *Adsorption et tanins*

II .1 Introduction.....	14
II.2 Définition .....	14
II.3 Types d'adsorption .....	14
II.4 Mécanisme de l'adsorption.....	15
II.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	15
II.5.1 Facteurs liés à la physico-chimie de la solution .....	15
II.5.2 Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	16
II.5.3 Facteurs caractérisant l'adsorbat .....	16
II.6 Cinétique de l'adsorption .....	17
II.7 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	17
II.7.1 Modèle de pseudo-premier ordre.....	17
II.7.2 Modèle de pseudo-second ordre .....	18
II.7.3 Modèle cinétique intra-particulaire .....	18
II.8 Classification des isothermes de l'adsorption .....	18

<b>II.9 Modèles d'isotherme d'adsorption</b> .....	20
II.9.1 Isotherme de Langmuir .....	21
II.9.2 Isotherme de Freundlich .....	22
II.9.3 Isotherme de Temkin.....	23
II.9.4 Isotherme d'Elovich.....	24

### ***Chapitre III***

#### ***Matériel et méthodes***

III.1 Adsorbats.....	25
III.2 Dosage du chrome hexavalent par spectrophotométrie d'adsorption moléculaire .....	25
III.2.1 Principe .....	25
III.3 Spectrométrie d'adsorption UV-Visible .....	25
III.4 Préparation des solutions .....	26
III.4.1 Solution d'acide sulfurique .....	26
III.4.2 Solution acide diphénylcarbazine.....	26
III.4.3 Solution mère .....	26
III.4.4 Solution fille.....	26
III.4.5 Solution acide sulfurique .....	26
III.5 La courbe d'étalonnage .....	26
III.6 Etapes de préparation des tanins .....	28
III.7 Rendement d'extraction .....	29
III.8 Adsorption du chrome hexavalent sur le tanin.....	29
III.9 Détermination du temps d'équilibre ( $t_e$ ) .....	29
III.10 Effet du pH .....	30
III.11 Effet de la température .....	30

#### ***Résultats et discussion***

IV.1 Rendement de l'extraction .....	31
IV.2 Résultats de l'IR.....	32

IV.2 Adsorption du chrome hexavalent.....	33
IV.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	33
IV.3.1 Modèle cinétique de pseudo-premier ordre.....	34
IV.3.2 Modèle cinétique de pseudo-second ordre .....	34
IV.4 Etude de l'effet des différents paramètres sur l'adsorption du chrome (VI) par tanins ....	35
IV.4.1 Effet du temps .....	37
IV.5 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	37
IV.5.1 Isotherme de Langmuir .....	39
IV.5.2 Isotherme de Freundlich.....	41
IV.5.3 Isotherme d'Elovich .....	42
IV.5.4 Isotherme de Temkin .....	44
IV.6 Etude thermodynamique :.....	45
IV.7 Conclusion.....	46
Conclusion générale.....	48
Références bibliographiques .....	49
Annexes.....	49

Liste des figures

Figure I.1 : Structure chimique des tanins hydrolysables.....	5
Figure I.2 : structure chimique des tanins condensés .....	7
Figure I.3 : Structure chimique des tanins complexes.....	8
Figure I.4 : schéma représentative du système du soxhlet.....	11
Figure II.1 : mécanisme de l'adsorption .....	15
Figure II.2 : Classification des isothermes d'adsorption de Giles .....	19
Figure III.1 : Courbe d'étalonnage du dosage de chrome hexavalent .....	27
Figure IV.1 : spectre représentative des résultats de FTIR.....	32
Figure IV.1 : Représentation linéaire du modèle cinétique de pseudo premier ordre .....	34
Figure IV.2 : Représentation linéaire du modèle cinétique de pseudo seconde ordre.....	35
Figure IV.3 : Effet du pH sur l'adsorption du chrome (IV) sur les tanins pour différentes concentrations : (a) pour C=0.5 mg/L, (b) pour C= 1mg/L et (c) pour C=2mg/L.....	37
Figure IV.4 : Effet du temps sur l'adsorption du chrome (IV) sur les tanins.....	37
Figure IV.5 : Isothermes d'adsorption du chrome (IV) sur les tanins à différentes températures.....	39
Figure IV.6 : les isothermes d'adsorption de Langmuir-3 pour l'adsorption du chrome (IV) par le tanin à différentes températures.....	40
Figure IV.7 : Isothermes d'adsorption du chrome selon Freundlich pour les différentes températures : (a) à 25°C, (b) à 30°C et (c) à 40°C.....	41
Figure IV.8 : isotherme d'adsorption du chrome selon Elovich pour les différentes températures : (a) à 25°C, (b) à 30°C et (c) à 44°C.....	42
Figure IV.9 : isotherme d'adsorption du chrome selon Temkin pour les différentes températures : (a) à 25°C, (b) à 30°C et (c) à 44°C.....	44
Figure IV.10 : représentation de l'étude thermodynamique de l'adsorption du chrome (IV) .....	45

**Liste des tableaux**

Tableau IV.1 : Le rendement de l'extraction des tannins.....	31
Tableau IV.2 : Les paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du chrome (IV) par les modèles pseudo premier et second ordre.....	35
Tableau IV.4 : Les coefficients de Freundlich pour l'adsorption du chrome (IV).....	42
Tableau IV.5 : Les coefficients de Elovich pour l'adsorption du chrome (IV) par le tanin..	44
Tableau IV.6 : Les coefficients de Temkin pour l'adsorption du chrome (IV) par le tanin..	45
Tableau IV.7 : paramètres thermodynamique $\Delta G^\circ$ , $\Delta H^\circ$ et $\Delta S^\circ$ relatif à l'adsorption du chrome (IV) .....	47

# **Introduction**

## **Introduction**

La préservation de l'écosystème représente l'un des fondements essentiels du développement durable, un défi crucial pour l'avenir de l'humanité et de notre planète. À l'heure actuelle, nous sommes confrontés à une augmentation alarmante de la pollution de l'environnement par diverses substances, qu'elles soient organiques ou inorganiques, telles que les pesticides, les produits chimiques utilisés dans les détergents, les métaux lourds et d'autres substances toxiques.

Fréquemment, les composés chimiques présents dans les eaux usées industrielles sont résistants à la biodégradation, ce qui entraîne leur accumulation dans le cycle de l'eau lorsque les systèmes de traitement sont absents ou insuffisants. Les entreprises de tous les secteurs sont confrontées au défi de produire de manière plus efficace tout en réduisant leur impact environnemental.

Parmi les diverses sources de pollution, le rejet de métaux lourds a suscité une attention particulière. En raison de leur résistance, ces métaux ne peuvent être réduits ou éliminés, mais seulement transformés. Certains d'entre eux se transforment en composés extrêmement stables, qui ont la capacité de s'accumuler dans la chaîne alimentaire, entraînant ainsi d'importants problèmes de santé publique.

L'eau, compte tenu de ses propriétés physico-chimiques, est trop souvent utilisée comme un vecteur d'évacuation de ces produits, elle devient par la suite polluée. Ainsi les eaux douces et océaniques sont devenues des milieux récepteurs de pollutions inorganiques.

Les éléments traces métalliques présentant des taux de pollution et de toxicité élevés à l'échelle de traces sont l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn) et le chrome (Cr). Le chrome est considéré comme un élément trace métallique d'intérêt dans ce travail.

Etant présents à des taux variables dans les végétaux, la région de Jijel étant une région riche en subéraies, et liège étant lui-même composé de composés phénoliques entre autres. Nous avons trouvé judicieux d'étudier l'extraction des composés phénoliques présents dans le liège et choisi de les appliquer dans l'adsorption du chrome hexavalent qui constitue un problème environnemental important dans cette même région.

Le travail présenté dans ce mémoire sera divisé en quatre chapitres principaux à savoir :



- ✓ Le premier chapitre est dédié à la description du liège et des tanins ;
- ✓ Le chapitre deux décrit en détail le processus d'adsorption ainsi que les modèles mathématiques des différents isothermes, de la cinétique et la thermodynamique ;
- ✓ Le troisième chapitre donne une description des différentes expériences effectuées dans ce travail ;
- ✓ Dans le quatrième chapitre les résultats seront illustrés et discutés ;
- ✓ Le travail est sanctionné par une conclusion générale.

# Chapitre I

## **I.1 Le liège**

Les tanins sont tout composé phénolique de poids moléculaire suffisant contenant suffisamment d'hydroxyles et d'autres groupes appropriés (c'est-à-dire, carboxyles) pour former efficacement des complexes forts avec des protéines et d'autres macromolécules dans les conditions environnementales particulières étudiées.

En termes scientifiques, le liège peut être défini comme un tissu subéreux d'origine végétale, qui se trouve dans l'écorce externe du chêne-liège (*Quercus suber*). Le liège est constitué de cellules mortes, à parois épaisses et imperméables, qui contiennent une substance appelée subérine. La subérine est une matière hydrophobe, résistante à l'eau, qui protège l'arbre contre la perte d'eau, les dommages mécaniques, les variations de température et les attaques de parasites.

Le liège est également caractérisé par sa porosité, qui lui confère des propriétés d'isolation thermique et acoustique. La structure poreuse du liège est créée par les canaux de lenticelles qui permettent les échanges gazeux entre l'arbre et son environnement. Les pores sont également remplis d'air, ce qui explique la légèreté du liège [1,2]

## **I.2 Composition chimique du liège**

Le liège est principalement composé de cellulose, de lignine et de subérine. Il contient également des composés phénoliques tels que les tanins, les flavonoïdes et les acides phénoliques. En plus de cela, il peut contenir des traces de cire, d'huiles essentielles et de résines.

## **I.3 Propriétés physiques de Liège**

Le liège est un matériau naturel et durable avec des caractéristiques uniques qui le rendent utile pour de nombreuses applications.

### **I.3.1 Imperméabilité**

Le liège est imperméable à l'eau et aux liquides, ce qui le rend idéal pour une utilisation dans des environnements humides [3].

### **I.3.2 Résistance aux chocs**

Le liège est résistant aux chocs et à l'usure, ce qui en fait un choix idéal pour les applications de protection et de rembourrage [3].

### **I.3.3 Faible densité**

Le liège a une faible densité, ce qui le rend léger et facile à manipuler. Cela le rend utile pour les applications où le poids est un facteur important [3].

### **I.3.4 Résistance à la compression**

Le liège est résistant à la compression et peut supporter des charges élevées sans se déformer. Cela le rend utile pour les applications de construction et d'ingénierie [4].

#### **Écologique**

Le liège est un matériau naturel et renouvelable qui est également recyclable et biodégradable, ce qui en fait un choix écologique [5].

## **I.4 Propriétés chimiques de liège [6]**

### **I.4.1 Résistance chimique :**

Le liège est généralement résistant à de nombreux produits chimiques couramment utilisés. Il est peu réactif aux acides et aux bases dilués, ce qui en fait un matériau stable dans des environnements chimiquement variés.

### **I.4.2 Inertie chimique :**

Le liège est considéré comme chimiquement inerte, ce qui signifie qu'il n'interagit pas facilement avec d'autres substances chimiques. Il ne libère pas de composés nocifs ou indésirables, ce qui en fait un matériau sûr et non toxique.

### **I.4.3 Stabilité thermique :**

Le liège présente une bonne stabilité thermique dans une plage de température courante. Il résiste aux changements de température sans se déformer, se dégrader ou perdre ses propriétés physiques et chimiques.

### **I.4.4 Faible conductivité électrique :**

Le liège est un isolant électrique efficace en raison de sa faible conductivité électrique. Il ne permet pas ou limite le passage du courant électrique, ce qui le rend approprié pour des applications où l'isolation électrique est requise.

### **I.5 Utilisations de liège**

Le liège a également des utilisations dans le domaine de la chimie en raison de ses propriétés uniques

- Le liège est utilisé comme matériau de support pour la synthèse de composés organiques. En raison de sa porosité, il peut être utilisé comme support de catalyseur, ce qui permet une réaction plus efficace et sélective [7].
- Le liège est également utilisé dans la chromatographie en phase liquide. En raison de sa surface hydrophobe et de sa porosité, il est un matériau idéal pour la séparation de composés polaires et non polaires [8].
- Le liège peut également être utilisé comme matériau de remplissage pour les polymères composites. Les propriétés mécaniques du liège peuvent être améliorées par l'ajout de résines époxy ou de polymères [9].
- Les sous-produits de la production de liège, tels que les extraits de liège, peuvent également être utilisés comme additifs alimentaires. Les extraits de liège ont des propriétés antimicrobiennes, anti-oxydantes et anti-inflammatoires [10].

### **I.6 Les tanins**

Les tanins sont en quelque sorte des métabolites secondaires principalement présents dans les aliments et boissons à base de plantes. Le nom "tanin" vient de processus industriel de « tannage du cuir », dans lequel les peaux d'animaux sont transformées en cuir grâce à un traitement en aval.

Sur la base de leur présence, diverses parties de plantes telles que l'écorce, le bois, les feuilles, les graines, les racines et même les galles des plantes sont les principales sources d'extractions de tanins utilisées à diverses fins [11,12].

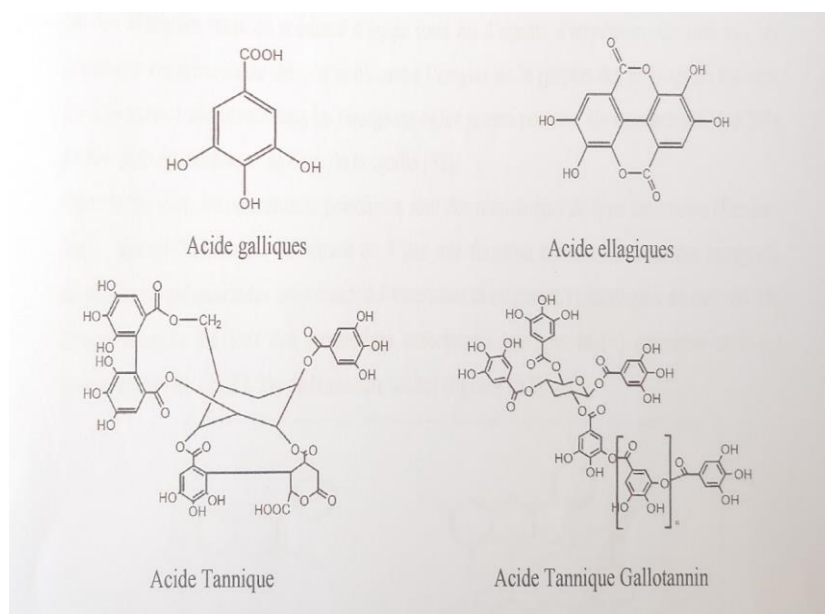
Les tanins végétaux sont un grand groupe de composés phénoliques naturels qui contiennent une gamme de poids moléculaire entre 500 et 3000 Da. Actuellement, ils ont été divisés en trois sous-groupes principaux : les tanins hydrolysables, les tanins condensés les tanins et les tanins complexes [13,14].

## I.7 Classification des tannins

### I.7.1 Tanins hydrolysables.

Les tanins hydrolysables sont des composés phénoliques complexes que l'on trouve dans les plantes, constitués d'un noyau de glucose ou de galloyl lié à plusieurs unités phénoliques. Ils peuvent être hydrolysés par des acides ou des enzymes pour libérer des acides galliques et des sucres.

Ces tanins sont largement répandus dans la nature, on les retrouve notamment dans les fruits, les noix, les graines et les feuilles de diverses plantes. Les tanins hydrolysables ont été associés à une variété d'activités biologiques, notamment des propriétés anti-oxydantes, anti-inflammatoires, antimicrobiennes et anti-tumorales [15,16].



**Figure I.1** : Structure chimique des tanins hydrolysables

### I.7.1 Propriétés des tanins hydrolysables :

#### I.7.1.1 Propriétés Chimique

Au niveau chimique, les tanins hydrolysables se caractérisent par les propriétés suivantes :

##### ✓ Structure

Les tanins hydrolysables sont des polymères de flavonoïdes et d'acides phénoliques qui sont liés par des liaisons esters et/ou éthers. Ces liaisons peuvent être hydrolysées par l'acide ou les enzymes pour libérer les unités de base, notamment les acides galliques et les glucoses.

✓ **Solubilité**

Les tanins hydrolysables sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais leur solubilité dépend de leur taille et de leur degré de polymérisation. Les tanins de plus petite taille sont plus solubles dans l'eau que les plus grands.

✓ **Réactivité**

Les tanins hydrolysables ont des groupes phénoliques réactifs qui peuvent subir des réactions de substitution électrophile ou nucléophile, notamment avec les protéines et les enzymes. Ces réactions peuvent donner lieu à des composés complexes qui ont des propriétés biologiques particulières.

**I.7.2.2 Propriétés astringentes**

Les tanins hydrolysables ont une saveur amère et astringente qui est due à leur capacité à se lier aux protéines dans la bouche et dans le tube digestif. Cette liaison provoque une réduction de la lubrification et une sensation de sécheresse et de constriction [17,18].

**I.7.2.3 Propriétés Physiques**

- Les tanins hydrolysables sont souvent utilisés comme agents de tannage dans l'industrie du cuir, car ils ont la capacité de former des liaisons covalentes avec les protéines des peaux pour créer un matériau durable et résistant à l'eau.
- Ils ont également des propriétés antioxydantes, ce qui les rend utiles dans l'industrie alimentaire pour prévenir la rancidité des graisses et des huiles.
- Ils ont une couleur brun foncé à noire et peuvent être utilisés comme colorants naturels dans l'industrie textile.[18]

**I.7.2.4 Propriétés Biologique**

- Les tanins hydrolysables ont des propriétés antimicrobiennes et antivirales, ce qui les rend utiles dans la lutte contre les infections bactériennes et virales.

- Ils ont des propriétés anti-inflammatoires et analgésiques, ce qui les rend utiles dans le traitement des affections inflammatoires telles que l'arthrite et les douleurs articulaires.
- Ils ont des propriétés anti-cancéreuses, ce qui les rend utiles dans la prévention et le traitement du cancer [19,20,21].

### I.7.2 Tanins condensés

Les tanins condensés, également connus sous le nom de flavonoïdes ou de proanthocyanidines, sont des polymères de flavanols qui sont largement distribués dans les plantes. Les flavanols sont des composés phénoliques qui sont des monomères des tanins condensés.

Les tanins condensés sont des polymères de flavanols qui se forment par la liaison des unités de flavanol avec des liaisons carbone-carbone. Ces liaisons peuvent être de type B ou C, en fonction de la position de la liaison dans le cycle de flavanol. Les tanins condensés se trouvent dans les écorces, les feuilles, les fruits et les graines de plantes [22,23].

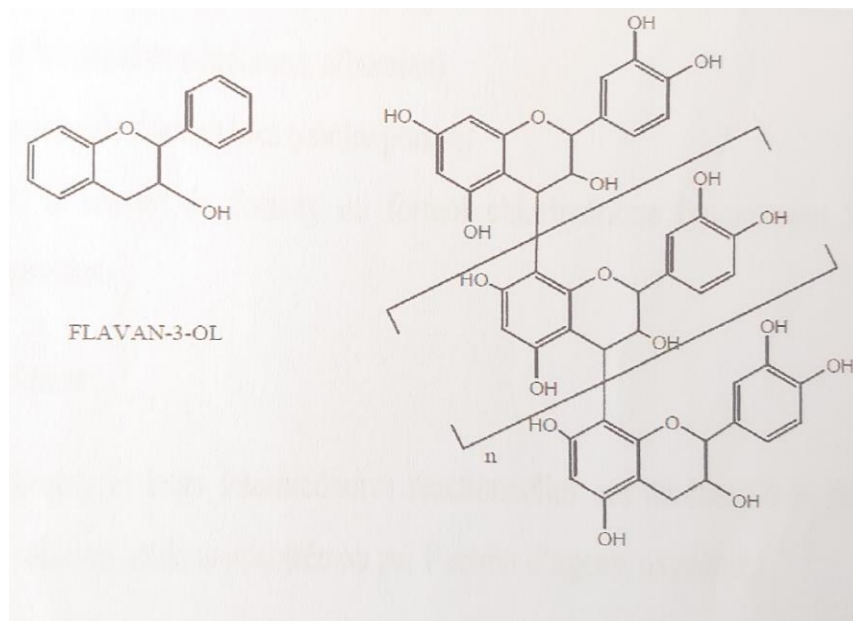


Figure I.2 : structure chimique des tanins condensés

### I.7.2 Propriétés des tanins condensés

#### I.7.2.1 Propriétés Chimiques

- Les tanins condensés ont une forte affinité pour les métaux et peuvent former des complexes avec des ions métalliques tels que le fer, le cuivre et le zinc.



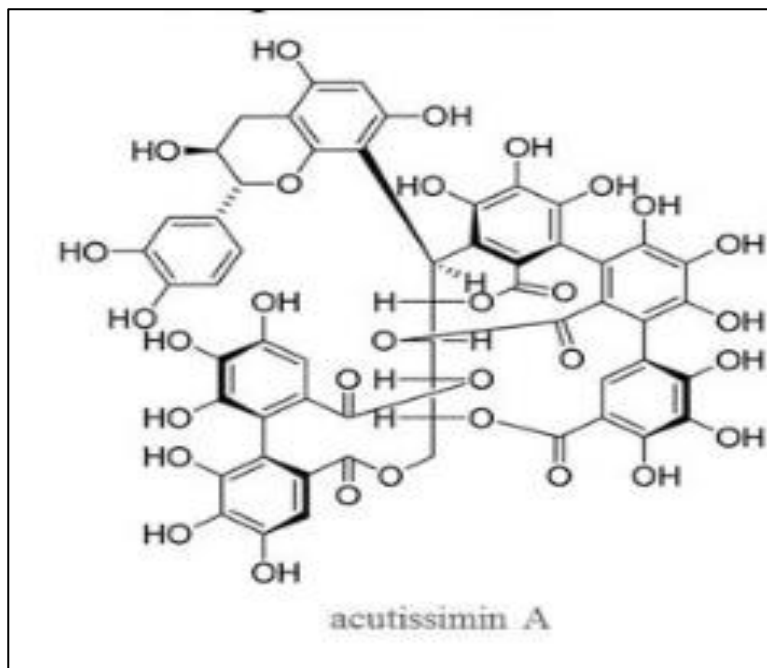
- Ils sont solubles dans l'eau, l'éthanol et les solvants organiques polaires, mais insolubles dans les solvants organiques apolaires tels que l'hexane et le dichlorométhane.
- Les tanins condensés sont généralement stables à des pH acides, mais peuvent être dégradés par des conditions alcalines.

### I.7.2.2 Propriétés Physiques

- Les tanins condensés sont des polymères de taille variable, allant de dimères à des polymères de haut poids moléculaire.
- Ils ont une couleur variable, allant du blanc au brun foncé en fonction de leur source et de leur degré de polymérisation.
- Ils peuvent former des agrégats ou précipiter à des concentrations élevées [22,24]

### I.7.3 Tanins complexes

Les tanins complexes sont des polymères de différents types de tanins, y compris les tanins hydrolysables et les tanins condensés. Ces composés sont caractérisés par leur capacité à former des complexes avec des métaux et des protéines, ainsi qu'à se lier à des composés organiques tels que les glucides et les acides nucléiques [25,26]



**Figure I.3 :** Structure chimique des tanins complexes

### **I.7.3.1 Propriétés physico-chimiques**

#### **✓ Solubilité dans l'eau**

Les tanins complexes ont une solubilité limitée dans l'eau en raison de leur poids moléculaire élevé et de leur structure complexe. La solubilité peut être améliorée par l'ajout d'agents chélatants ou de solvants organiques.

#### **✓ Réactivité avec les protéines**

Les tanins complexes ont une forte affinité pour les protéines et peuvent former des complexes avec elles, ce qui peut influencer leur structure et leur fonction.

#### **✓ Réactivité avec les métaux**

Les tanins complexes ont également une forte affinité pour les métaux et peuvent former des complexes avec eux. Ces interactions peuvent avoir des implications dans la nutrition et la toxicologie des métaux.

#### **✓ Activité anti-oxydante**

Les tanins complexes ont des propriétés anti-oxydantes, qui peuvent être attribuées à leur capacité à piéger les radicaux libres et à inhiber les réactions d'oxydation.

#### **✓ Activité antimicrobienne**

Les tanins complexes ont également montré des propriétés antimicrobiennes contre une variété de bactéries et de champignons [25,26].

## **I.8 Méthodes d'extraction**

### **I.8.1 Macération**

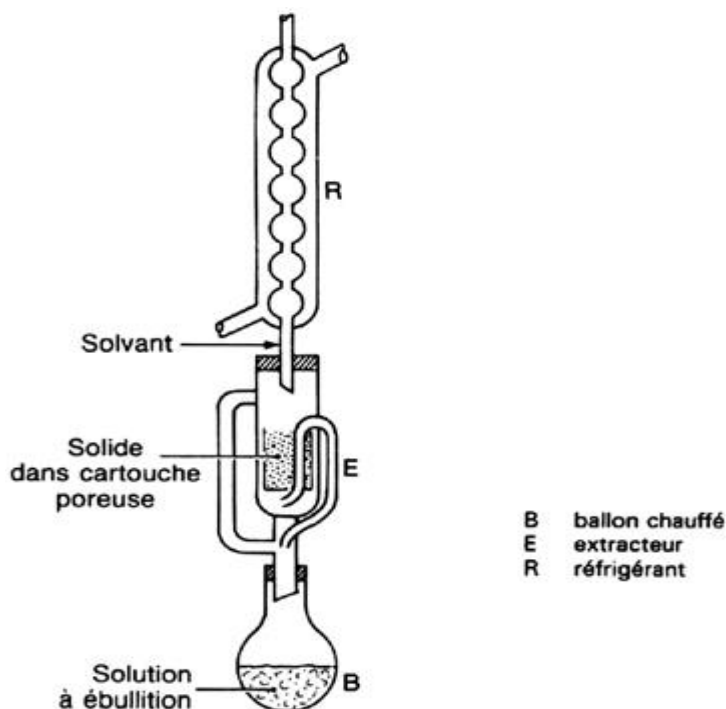
La macération est une méthode d'extraction utilisée pour extraire les tanins à partir de matériaux végétaux, tels que les écorces, les feuilles, les racines et les fruits. Elle implique la dissolution des composants solubles dans l'eau ou un solvant organique, en laissant les composants insolubles dans le solvant. Les tanins peuvent être extraits par macération en utilisant des solvants tels que l'eau, l'éthanol, le méthanol, l'acétone ou le dichlorométhane, en fonction des propriétés chimiques des tanins.

Le processus de macération commence par la fragmentation des matériaux végétaux pour augmenter la surface disponible pour l'extraction. Ensuite, les fragments sont placés dans un récipient fermé et recouverts du solvant choisi. Le récipient est alors scellé et laissé à tremper pendant plusieurs heures, voire plusieurs jours, selon la vitesse d'extraction souhaitée. Le solvant est agité de temps en temps pour faciliter l'extraction des tanins.

Une fois que l'extraction est terminée, le solvant est filtré pour éliminer les fragments solides et les impuretés, laissant une solution contenant les tanins extraits. Cette solution peut ensuite être concentrée par évaporation ou purification par chromatographie pour isoler les tanins spécifiques [27,28].

### **I.8.2 Extraction par soxhlet**

Le Soxhlet est une méthode d'extraction utilisée pour extraire les tanins des matériaux végétaux. Elle consiste à mettre en place un système fermé, composé d'un ballon, d'un extracteur Soxhlet, d'un réfrigérant et d'un flacon collecteur. Le solvant est chauffé, ce qui permet de créer une vapeur qui s'élève dans l'extracteur et entraîne les tanins avec elle. La vapeur se condense ensuite dans le réfrigérant et goutte dans le flacon collecteur. Le solvant est continuellement recirculé à travers le matériau végétal pour une extraction prolongée et complète des tanins. Cette méthode est souvent utilisée pour extraire des quantités relativement importantes de tanins à partir de plantes ou de produits végétaux [29].



**Figure I.4** : schéma représentative du système du soxhlet

### I.8.3 Extraction par solvant

L'extraction des tanins par solvant est une méthode qui consiste à extraire les tanins à partir d'un matériau végétal en utilisant un solvant organique tel que l'éthanol, l'acétone, le méthanol ou l'eau. Les tanins sont des composés poly-phénoliques qui sont solubles dans les solvants organiques.

Le principe de cette méthode est basé sur la solubilité des tanins dans les solvants organiques. Le solvant organique est en contact avec le matériau végétal pendant un certain temps, permettant ainsi aux tanins de se dissoudre dans le solvant. Ensuite, la solution obtenue est filtrée pour éliminer les impuretés et les résidus de matériau végétal.

Cette méthode présente l'avantage d'être rapide et efficace, avec un rendement élevé en tanins. Cependant, elle peut également présenter des inconvénients tels que la nécessité d'une extraction à chaud, l'utilisation de solvants potentiellement dangereux et la possibilité d'extraire également des composés indésirables [28,29].

## **I.9 Caractérisation des tanins**

Les tanins sont des polyphénols qui présentent une grande diversité de structures chimiques, ce qui rend leur caractérisation complexe et souvent dépendante de la méthode utilisée. Néanmoins, il existe quelques méthodes couramment utilisées pour caractériser les tanins.

### **I.9.1 Méthodes de caractérisation**

#### **I.9.1.1 La spectroscopie FTIR**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse qui permet de déterminer la composition chimique des échantillons en analysant l'interaction entre les molécules et la lumière infrarouge. Pour les tanins, la FTIR peut être utilisée pour caractériser leur structure chimique et leur composition.

La spectroscopie FTIR fonctionne en envoyant une onde électromagnétique infrarouge à travers un échantillon, et en mesurant la quantité de lumière absorbée à chaque fréquence. Les molécules du tanin absorbent différentes quantités de lumière infrarouge à des fréquences spécifiques, ce qui permet de déterminer la présence de différents groupes fonctionnels et de liaisons chimiques dans la molécule.

Les fréquences d'absorption des tanins en infrarouge dépendent de la structure chimique du tanin. Les groupes fonctionnels tels que les hydroxyles (-OH), les carbonyles (C=O), les esters (C=O-O), les éthers (C-O-C) et les liaisons C-C/C-H présentent des bandes d'absorption infrarouge spécifiques.

Les fréquences d'absorption typiques des tanins en infrarouge sont les suivantes :

- Les groupes hydroxyles phénoliques sont associés à des bandes d'absorption larges entre 3600-3100  $\text{cm}^{-1}$
- Les groupes carbonyles sont associés à des bandes d'absorption entre 1800-1650  $\text{cm}^{-1}$
- Les groupes éthers sont associés à des bandes d'absorption entre 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$
- Les groupes C-C/C-H sont associés à des bandes d'absorption entre 900-600  $\text{cm}^{-1}$

**[30,31]**

### **I.9.1.2 HPLC**

La HPLC (High Performance Liquid Chromatography) est une technique analytique utilisée pour séparer, identifier et quantifier les composants d'un mélange complexe. Elle est particulièrement utile pour l'analyse des tanins, car elle permet une séparation efficace de ces molécules en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques.

Le principe de la HPLC est basé sur la séparation des composants d'un mélange grâce à leur différente affinité pour une phase stationnaire et une phase mobile. La phase stationnaire est une colonne remplie de billes ou d'une matrice poreuse, tandis que la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants qui traverse la colonne sous pression. Les tanins sont séparés en fonction de leur polarité, de leur taille et de leur structure chimique.

La HPLC peut être couplée à différents détecteurs, tels que les détecteurs UV-visibles, les détecteurs à fluorescence et les détecteurs de masse. Le détecteur de masse permet l'identification précise des tanins en mesurant leur masse moléculaire et leur fragmentation sous l'effet d'un bombardement ionique [32].

### **I.9.1.3 La spectrométrie de masse**

La spectrométrie de masse est une méthode d'analyse permettant de mesurer la masse moléculaire d'un composé chimique. Elle fonctionne en ionisant les molécules pour créer des ions et en mesurant leur rapport masse-charge. Pour les tanins, cette méthode permet de caractériser leur structure et leur composition.

L'ionisation des tanins peut se faire par différentes méthodes, telles que l'ionisation électrospray (ESI) ou la désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI). Une fois les ions créés, ils sont accélérés et focalisés dans un champ électrique pour être séparés en fonction de leur rapport masse-charge. Cette séparation permet de mesurer la masse moléculaire de chaque ion et donc d'identifier les différents composants présents dans les tanins.

La spectrométrie de masse est souvent utilisée en combinaison avec d'autres méthodes d'analyse, telles que la chromatographie liquide haute performance (HPLC), pour une caractérisation plus complète des tanins [31].

# Chapitre II

## **II.1 Introduction**

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans différents domaines industriels [33].

L'adsorption est l'une des opérations les plus répandues pour l'élimination des matières organiques qui sont les principaux polluants et la purification des eaux [34].

## **II.2 Définition**

L'adsorption est un processus par lequel des particules, des molécules ou des ions sont retenus à la surface d'un matériau solide ou liquide, appelé adsorbant

L'adsorption peut se produire par divers mécanismes, tels que des forces électrostatiques, des interactions chimiques ou des interactions de Van der Waals entre l'adsorbant et l'adsorbât. Ce processus peut être réversible, ce qui signifie que l'adsorbât peut être libéré de l'adsorbant, ou il peut être irréversible, dans lequel cas l'adsorbât devient lié de manière permanente à la surface de l'adsorbant.

## **II.3 Types d'adsorption**

L'adsorption peut être classée en différents types en fonction des forces impliquées et des caractéristiques du système.

- **Adsorption physique ou physisorption**

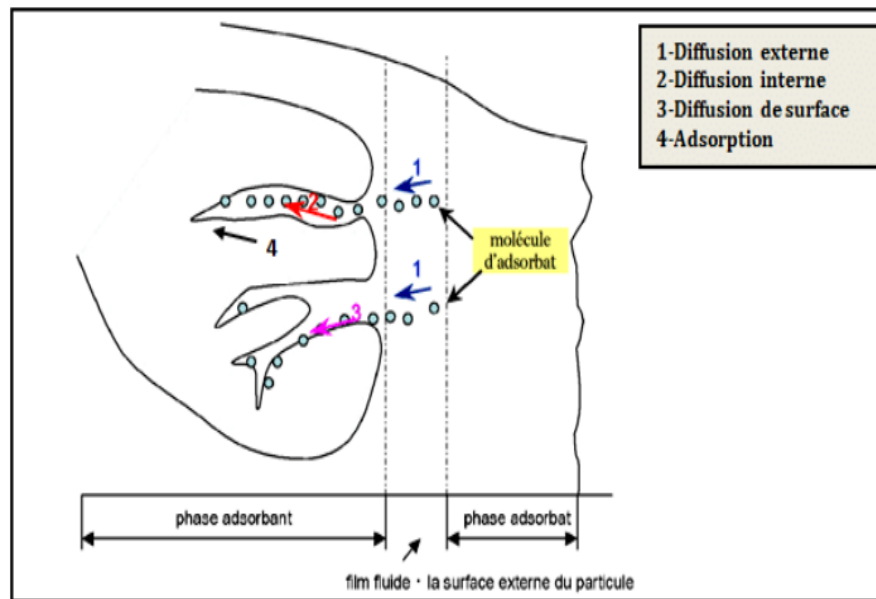
Il s'agit d'une adsorption faiblement réversible qui est principalement due à des forces de Van der Waals entre l'adsorbant et l'adsorbât. Les molécules adsorbées ne subissent pas de changement significatif de structure chimique. La physisorption est sensible à la température et peut être influencée par des facteurs tels que la pression et la nature de l'adsorbant et de l'adsorbât.

- **Adsorption chimique ou chimisorption**

Ce type d'adsorption implique une interaction chimique forte et réactive entre l'adsorbant et l'adsorbât. Il peut impliquer la formation de liaisons chimiques, le transfert d'électrons ou d'autres réactions chimiques. L'adsorption chimique est généralement plus spécifique et moins réversible que la physisorption.



## II.4 Mécanisme de l'adsorption



**Figure II.1** : mécanisme de l'adsorption

- 1- **Diffusion externe** : cette étape correspond au transfert des molécules à travers le film liquide de l'adsorbat vers la surface externe de l'adsorbant.
- 2- **Diffusion interne** : les molécules se propagent de la surface des particules vers les sites actifs en remplissant les pores.
- 3- **Diffusion de surface** : Réaction d'adsorption se produit au contact des sites actifs, une fois adsorbées, la molécule est considérée comme immobile [35].

## II.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption. Les plus importants étant : la température, le pH, la nature d'adsorbat et de l'adsorbant.

### II.5.1 Facteurs liés à la physico-chimie de la solution

#### ✓ pH

Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorption en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est

pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption [36,37].

✓ **La température**

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les mécanismes sont dans leurs grande majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid [38].

**II.5.2 Facteurs caractérisant l'adsorbant**

✓ **La surface spécifique**

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en ( $m^2/g$ ) En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées [39].

✓ **La structure de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance croit avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé d'adsorption [40].

✓ **La porosité**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [40].

✓ **La polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croit avec la masse moléculaire de l'adsorbat [41].

**II.5.3 Facteurs caractérisant l'adsorbat**

L'effet de la nature de l'adsorbat sur le processus d'adsorption est décrit par les règles suivantes :

- Règle de Lune Delius : « moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée »
- De façon générale, un adsorbant non dissocié (ou neutre) est mieux adsorbé qu'un adsorbant ionisé [41].

## II.6 Cinétique de l'adsorption

La cinétique de l'adsorption se réfère à l'étude de la vitesse à laquelle l'adsorption se produit. Elle examine comment la quantité d'adsorbant (ou d'adsorbât) adsorbé à la surface d'un matériau évolue au fil du temps. La cinétique de l'adsorption peut être influencée par de nombreux facteurs, tels que la concentration de l'adsorbât, la surface de l'adsorbant, la température, la pression et les propriétés spécifiques de l'interface solide-liquide ou solide-gaz.

## II.7 Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption peut être réalisée à l'aide de différents modèles mathématiques qui décrivent l'évolution de la quantité d'adsorbant adsorbée au fil du temps

Le modèle cinétique de l'adsorption le plus couramment utilisé est le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-second ordre.

### II.7.1.1 Modèle de pseudo-premier ordre

Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la quantité d'adsorbant non adsorbée. L'équation du modèle de pseudo-premier ordre est généralement donnée par :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - qt)$$

Avec :

$K_1$  : constante de la vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

$q_t$  : quantité adsorbée à l'instant  $t$  (mg/g)

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Après intégration de cette équation et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_t - K_1 \cdot t$$

### II.7.1.2 Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption dépend de la quantité d'adsorbant et de la quantité d'adsorbat présente à un moment donné. L'équation du modèle de pseudo-second ordre est généralement donnée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

Avec :

$K_2$  : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre (g/mg.min)

$q_t$  : quantité adsorbée à l'instant  $t$ .

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre .

### II.7.1.3 Modèle cinétique intra-particulaire

Ce modèle suppose que la cinétique d'adsorption est limitée par le transfert de masse à l'intérieur de l'adsorbant. L'équation du modèle d'intrication intra-particulaire est généralement donnée par :

$$q_t = K_d \cdot t^{1/2} + c$$

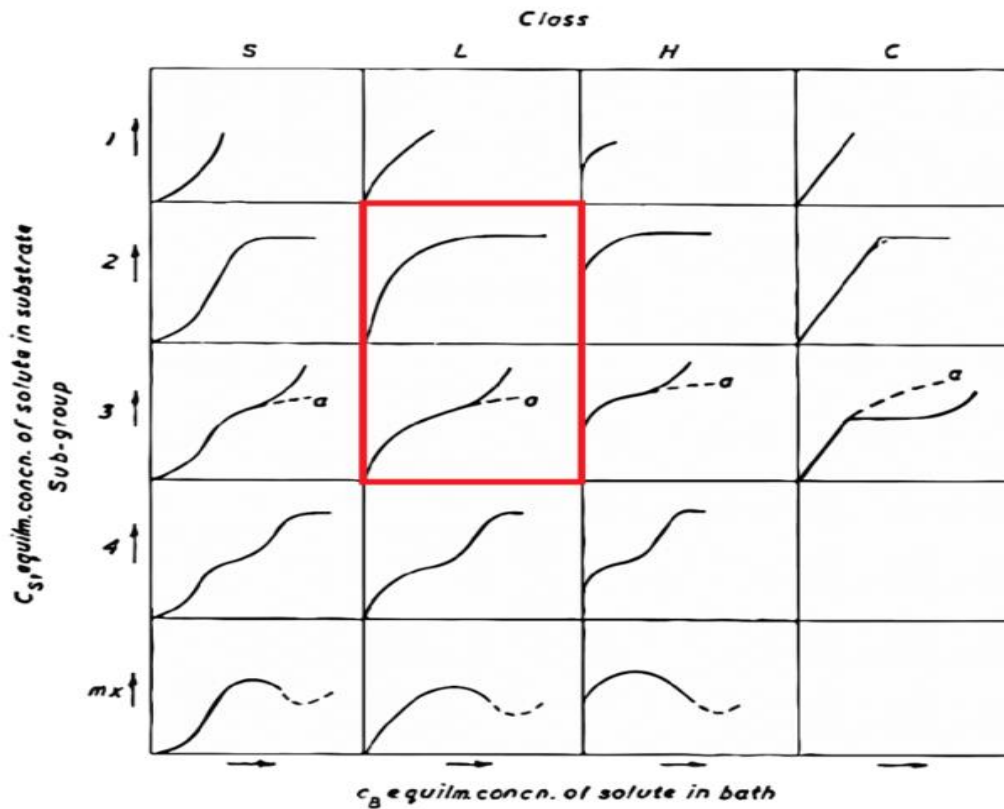
Avec :

$K_d$  : constante de diffusion intraparticulaire (mg/g.min<sup>1/2</sup>)

La constante  $K_d$  est déduire de la pente de la partie linéaire de la courbe donnant la quantité adsorbée à l'instant  $t$  en fonction de  $t^{1/2}$  .

## II.8 Classification des isothermes de l'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre principales classes d'isotherme d'adsorption : la classe S (Sigmoïde), la classe L (Langmuir), la classe H (Haute affinité) et la classe C (partition Constante). Ci-dessous sont schématisées, ces différentes isothermes avec de brèves définitions.



**Figure II.2 :** Classification des isothermes d'adsorption

Cette classification tient compte, entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [41] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface. Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

#### ✓ Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas. Ceci se traduit par une diminution des sites libres au cours de la progression

de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée lors de l'adsorption horizontale des molécules, ce qui minimise leur attraction latérale [42].

✓ **Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules du soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [42].

✓ **Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [42].

✓ **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [43].

## II.9 Modèles d'isotherme d'adsorption

De nombreux chercheurs ont développé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la quantité d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration (ou la pression) de l'adsorbât. Ces relations, connues sous le nom d'isothermes, décrivent la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

En pratique, il a été observé que la quantité d'adsorbât qu'un adsorbant peut fixer n'est pas illimitée, mais atteint une saturation. Toutes les formules ne peuvent pas expliquer ce phénomène de saturation, et nous présenterons ici les formules les plus couramment utilisées [44].

### II.9.1 Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [45,46] :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$qe = \frac{q_0 a c_0}{1 + a c_0}$$

Avec :

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

$q_0$  : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

$a$  : Coefficient d'adsorption.

$C_e$  : Concentration du substrat à l'équilibre.

Il existe 5 modèles :

$$\text{Langmuir 1} \quad \frac{1}{qe} = \frac{1}{qm} + \frac{1}{K qm Ce}$$

$$\text{Langmuir 2} \quad \frac{Ce}{qe} = \frac{1}{Kqm} + \frac{Ce}{qm}$$

$$\text{Langmuir 3} \quad qe = -\frac{qe}{KCe} + qm$$

$$\text{Langmuir 4} \quad \frac{qe}{ce} = -Kqe + Kqm$$

$$\text{Langmuir 5} \quad \frac{1}{Ce} = \frac{Kqm}{qe} - K$$

Avec :

$Q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

$Q_m$  : la capacité d'adsorption (mg/g)

$C_e$  : concentration à l'équilibre dans la phase gazeuse ou liquide (mg/L).

### II.9.2 Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$qe = K_f C_e^{1-nf}$$

Avec :

$K_f$  : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide.

$1/nf$  : constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.



La forme linéaire de cette équation est la suivante :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

### II.9.3 Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin est un modèle couramment utilisé pour décrire l'adsorption en phase gazeuse. Il prend en compte les interactions adsorbant-adsorbât non linéaires et les effets de l'adsorbant sur la chaleur d'adsorption.

Le modèle de Temkin suppose une diminution linéaire de l'enthalpie d'adsorption avec la quantité adsorbée. Il convient aux systèmes d'adsorption où l'adsorbant et l'adsorbât interagissent de manière non idéale [47,48].

L'équation de l'isotherme de Temkin est donnée par :

$$q_e = \frac{RT}{bt} \ln (A_t C_e)$$

La forme linéaire :

$$q_e = B \ln A_t + B \ln C_e$$

Avec :

$b_T$  : constante d'isotherme de Temkin

$A_T$  : constante d'isotherme de Temkin correspondant l'équilibre des liaisons (L/g)

$B$  : constante associée à la chaleur d'adsorption (J/mol)

$R$  : constante des gaz parfaits ( 8.314J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg. L<sup>-1</sup>)

$T$  : température absolue (K)

#### II.9.4 Isotherme d'Elovich

L'équation est basée sur le principe de la cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouche [48] décrite par la relation :

$$\frac{qe}{qm} = K_E c_e e^{qe/qm}$$

$K_E$  (L.mg) : constante d'équilibre d'Elovich. Si l'adsorption est décrite par l'équation d'Elovich, la constante d'équilibre et la capacité maximale peuvent être calculées à partir de tracé de  $\ln(qe/C_e)$  en fonction de  $(qe)$ .

# **Chapitre III**

## **Matériel et méthodes**

### III.1 Adsorbats

L'adsorbat choisi pour l'étude du procédé est le chrome hexavalent

### III.2 Dosage du chrome hexavalent par spectrophotométrie d'adsorption moléculaire

#### III.2.1 Principe

En solution légèrement acide, le chrome hexavalent réagit avec le diphénylcarbazide pour donner une coloration rouge violette susceptible d'un dosage par spectrophotométrie d'adsorption moléculaire [49].

#### III.3 Spectrométrie d'adsorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode d'analyse qui implique le passage de radiations lumineuses ( $I_0$ ) à travers un échantillon à analyser. Ce processus conduit à des transitions électroniques entre les niveaux d'énergie des molécules présentes dans l'échantillon. Une fraction de ces radiations est absorbée par l'échantillon, tandis qu'une autre fraction est transmise à travers celui-ci [50].

Pour étudier la relation entre  $I_0$  et  $I$ , on se base sur la loi de Beer-Lambert

$$A = \epsilon c l = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

$\frac{I_0}{I}$  : transmittance de la solution

$I_0$  : l'intensité du rayon incident

$I$  : l'intensité du rayon transmis

$\epsilon$  : coefficient d'absorbance

$l$  : épaisseur de la cuve (cm)

$C$  : concentration du soluté (mg/L).

### **III.4 Préparation des solutions**

#### **III.4.1 Solution d'acide sulfurique**

100 ml d'acide sulfurique sont versés dans 100 ml d'eau distillée. La solution est refroidie, puis elle est placée dans une fiole jaugée d'1L. Le volume est ajusté.

#### **III.4.2 Solution acide diphénylcarbazine**

0.05g de 1,5-diphénylcarbazine chimiquement pur sont dissous dans un volume de 100 ml d'alcool éthylique à 95°. Ensuite, 100 ml de solution d'acide sulfurique à 176g/l sont ajoutés. La solution est conservée dans un réfrigérateur, dans un flacon teinté.

#### **III.4.3 Solution mère**

La solution mère du chrome à une concentration de 1g/L a été préparée en mélangeant une quantité de 2.829 g de dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) avec 1L de l'eau distillée.

#### **III.4.4 Solution fille**

La solution fille du chrome à une concentration de 5mg/L a été préparée en mélangeant un volume de 5 ml de la solution mère avec 1L de l'eau distillée.

#### **III.4.5 Solution acide sulfurique**

100 ml d'acide sulfurique sont versés dans 100 ml d'eau. Après refroidissement, le mélange est transvasé dans une fiole jaugée d'un litre et le volume est ajusté.

### **III.5 La courbe d'étalonnage**

Dans une série de fioles jaugée de 50 ml bouchées à l'émeri et numérotées, introduire successivement, en agitant après chaque addition

Tableau III.1 : Le mode opératoire de dosage

Série de fioles	1	2	3	4	5	6	7
Solution étalon de chrome à 5mg/L	0	0.50	1	2	3	4	5
Eau distillée (ml)	50	49.5	49	48	47	46	45
Correspondance en mg/L	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Solution acide de diphénylcarbazine(ml)	3	3	3	3	3	3	3

La courbe d'étalonnage a été réalisée à la longueur d'onde de 540 nm.

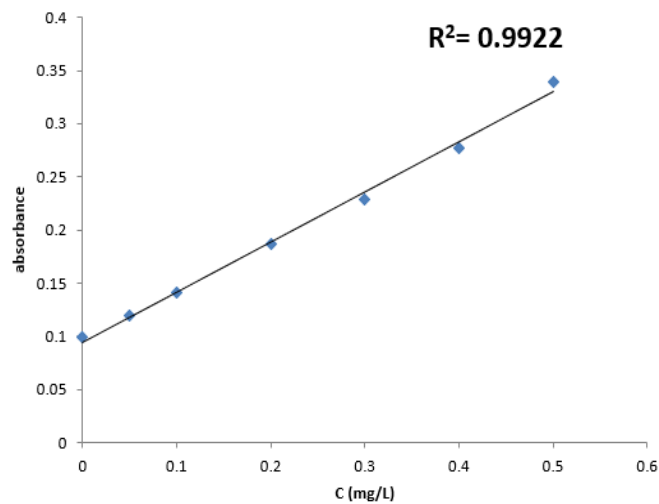


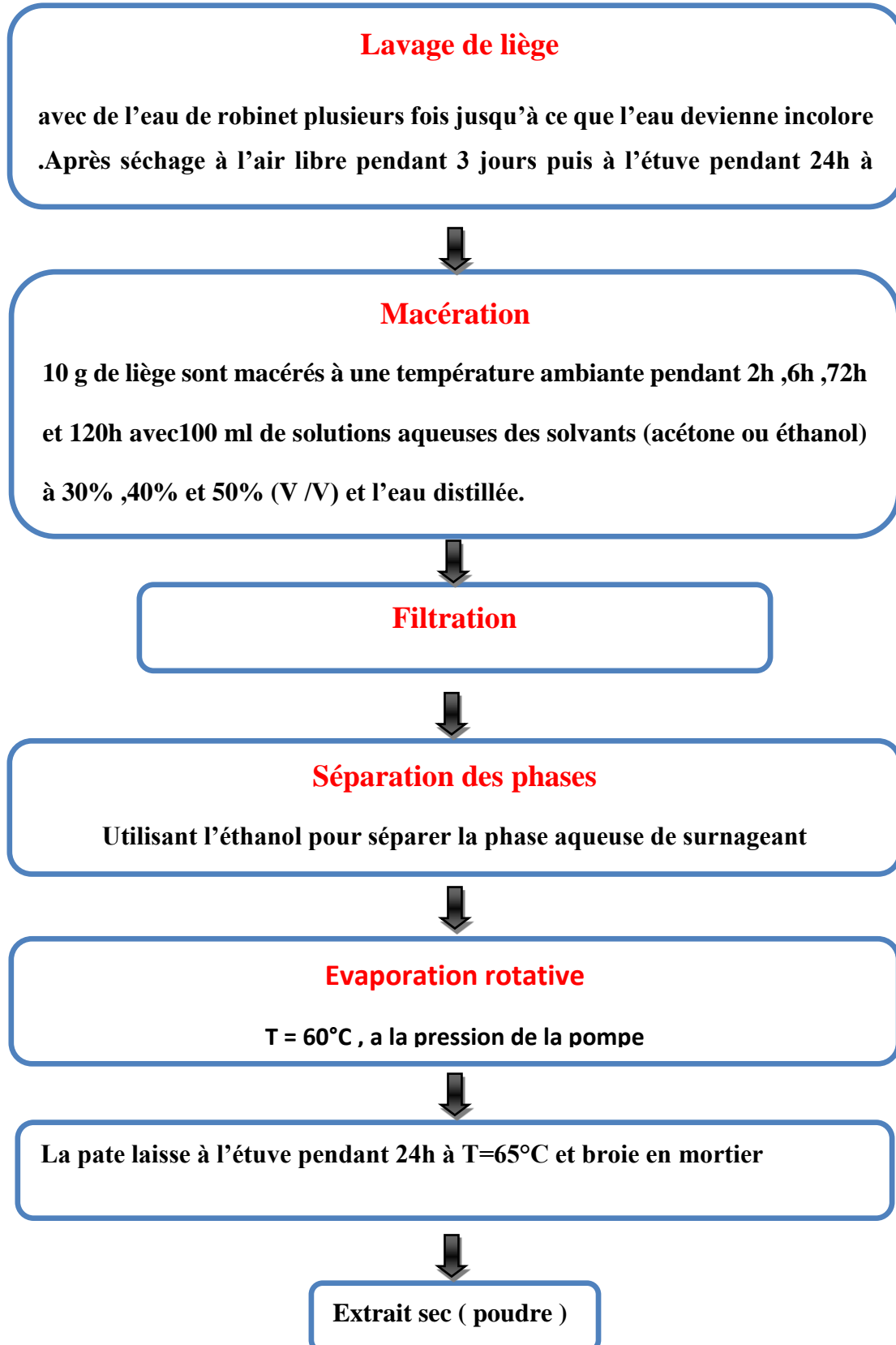
Figure III.1 : Courbe d'étalonnage du dosage de chrome hexavalent

### III.6 Adsorbant

Au cours du travail, nous avons préparé du tanin à partir de liège.

### III.6.1 Etapes de préparation des tanins

La préparation des tanins est réalisée par macération selon les étapes suivantes :



### III.7 Rendement d'extraction

Le rendement d'extraction est déterminé à partir de la masse de l'extrait sec par rapport à la masse de la matière initiale utilisée pour l'extraction.

Le rendement est exprimé en pourcentage massique par rapport à la quantité de la matière sèche selon la formule :

$$R(\%) = \frac{M_1}{M_0} * 100$$

Avec :

R : rendement en extrait (%)

$M_1$  : quantité d'extrait récupérée exprimée en g

$M_0$  : quantité de la matière première en g

### III.8 Adsorption du chrome hexavalent sur le tanin

Afin de pouvoir étudier sur le liège, il a été utile de passer par différentes étapes à savoir :

- La détermination du temps d'équilibre
- L'étude de l'effet de la quantité d'adsorbant
- L'étude de l'effet de pH
- L'étude de l'effet de température

### III.9 Détermination du temps d'équilibre ( $t_e$ )

- Dans un bécher, en introduisant 1L de la solution fille de chrome.
- 0,01 g de tanin est ajouté.

Une agitation est réalisée en utilisant un agitateur réglé à une vitesse moyenne de 250 tours par minute à température ambiante.

Dans une série de fioles jaugées de 50 ml, qui sont bouchées, des prélèvements de 50 ml sont effectués à différents intervalles de temps après 5 minutes d'agitation.



La solution acide de diphénylcarbazine est ajoutée en quantité de 3 ml et on laisse reposer pendant 10 minutes. Ensuite, la lecture est effectuée à une longueur d'onde de 540 nm à l'aide d'un spectrophotomètre (UV-vis). Les valeurs obtenues sont ensuite reportées sur la courbe d'étalonnage pour obtenir les concentrations correspondantes.

### **III.10 Effet du pH**

Une série de béchers de 100 ml est préparée, chacun contenant une solution fille de chrome à différentes concentrations (0,5 mg/l, 1 mg/l, 2mg/L) et à différents pH (de 2 jusqu'à 12).

Dans chaque bécher, 0.001 g de tanin est ajouté.

L'agitation est effectuée pendant un certain temps, puis la solution est filtrée.

Des prélèvements de 50 ml sont réalisés, la solution acide de diphénylcarbazine est ajoutée, et on laisse reposer pendant 10 minutes.

Les lectures sont effectuées à une longueur d'onde de 540 nm, et les valeurs obtenues sont reportées sur la courbe d'étalonnage pour obtenir les concentrations correspondantes.

### **III.11 Effet de la température**

Une série de béchers de 100 ml de la solution fille est préparée avec différentes concentrations (de 0,5 mg/l jusqu'à 150mg/L). Le pH optimal déterminé lors de l'étude précédente à une température ambiante de 25°C est utilisé.

Dans chaque bécher, 0.001 g de tanin est ajouté.

- ✓ L'agitation est effectuée pendant un certain temps, puis la solution est filtrée.
- ✓ La solution acide de diphénylcarbazine est ajoutée et on laisse reposer pendant 10 minutes.
- ✓ Les lectures sont effectuées à une longueur d'onde de 540 nm, et les valeurs obtenues sont reportées sur la courbe d'étalonnage pour obtenir les concentrations correspondantes.
- ✓ Le même processus est ensuite répété pour les deux autres températures : 35°C et 45°C, en suivant les mêmes conditions.

# **Résultats et discussion**

#### IV.1 Rendement de l'extraction

On peut calculer le rendement par la relation suivante :

$$R = \frac{\text{masse de tanin extrait}}{\text{masse initial de liège}} * 100$$

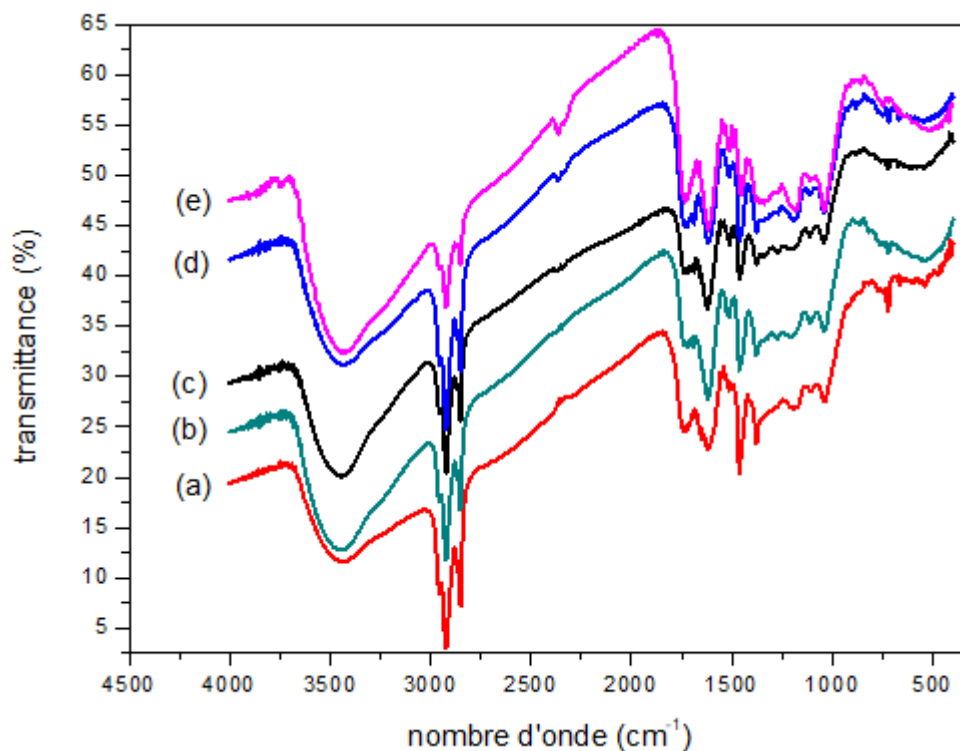
Le tableau suivant représente les rendements d'extraction des tanins par macération utilisant 100mL de différents solutions (solvant/eau). Les solvants utilisés sont l'acétone et l'éthanol.

Paramètres d'extraction	Rendement % (pour l'acétone)	Rendement % (pour l'éthanol)
30/70 % - 2h	1.17	0.82
30/70 % -6h	2.12	1.26
30/70 % -72h	2.44	1.91
30/70 % -120h	2.69	2.04
40/60 % - 2h	1.52	1.25
40/60 % -6h	2.47	1.51
40/60 % -72h	2.70	1.9
40/60 % -120h	2.74	1.9
50/50 % - 2h	1.64	1.33
50/50 % -6h	2.79	1.63
50/50 % -72h	3.29	2
50/50 % -120h	3.29	2.15

**Tableau IV.1 :** Le rendement de l'extraction des tannins par macération

Nous remarquons que les rendements sont relativement faibles, le rendement maximal est 3.3%.

## IV.2 Résultats obtenus par IR



**Figure IV.1 :** spectres de caractérisation par FTIR des tanins

La caractérisation a été faite pour 5 échantillons de liège macérés dans l'éthanol ou l'acétone :

(a) : macération du liège dans une solution (acétone/eau) à 50% de concentration pour l'acétone pendant 2h.

(b) : macération du liège dans une solution (acétone/eau) à 40% de concentration pour l'acétone pendant 2h.

(c) : macération du liège dans une solution (éthanol/eau) à 50% de concentration pour l'éthanol pendant 2h.

(d) : macération du liège dans une solution (acétone/eau) à 50% de concentration pour l'éthanol pendant 6h.

(e) : macération du liège dans une solution (acétone/eau) à 30% de concentration pour l'acétone pendant 6h.

L'analyse FTIR de différents produits de macération du liège dans l'éthanol et l'acétone a donné les spectres ci-dessus dont la lecture donne les bandes suivantes :

- ✓ Aux environs de  $3450\text{ cm}^{-1}$ , bande d'élongation des O-H.
- ✓ Aux alentours de  $2700\text{ cm}^{-1}$ , bande d'élongation des =C-H de type benzénique.
- ✓ A environ  $1710\text{ cm}^{-1}$ , bande de déformation des C-H harmoniques.
- ✓ A environ  $1600, 1500\text{ et }1350\text{ cm}^{-1}$ , bandes d'élongation des C=C.

### **Conclusion :**

Pour conclure, on peut dire que les différentes bandes détectées par analyse FTIR correspondent à celles des composés phénoliques.

### **IV.3 Adsorption du chrome hexavalent**

Ce facteur est défini comme suit :

$$qe = \frac{c_i - c_f}{m} * V$$

Avec :

$C_i$  : la concentration initiale.

$C_f$  : la concentration finale.

$m$  : la masse de liège.

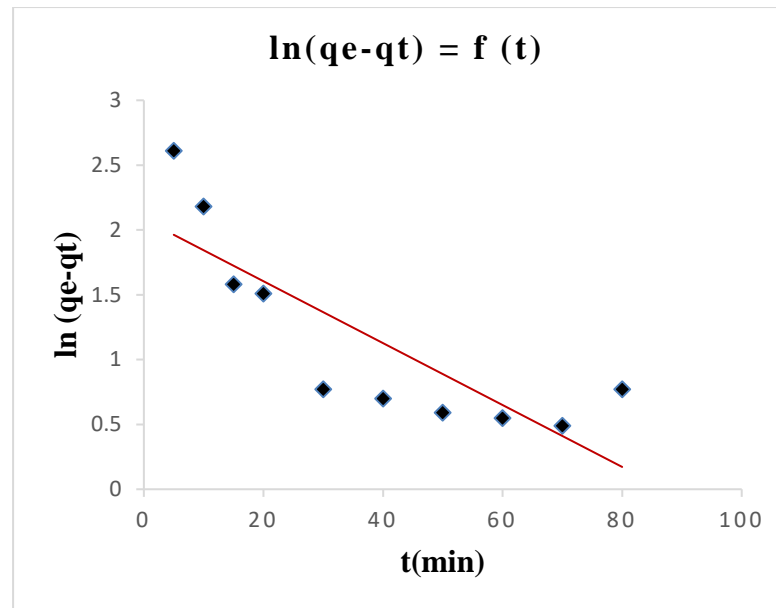
$V$  : volume de solution

### **IV.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption**

Des modèles cinétiques sont appliqués pour étudier la cinétique d'adsorption du chrome hexavalent.

#### **IV.4.1 Modèle cinétique de pseudo-premier ordre**

La modélisation de la cinétique d'adsorption du chrome (VI) par tanins est étudiée par l'équation de Lagergren pour déterminer les constantes de vitesse  $K_1$ , la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  et les coefficients de corrélation  $R^2$  des droites obtenues en traçant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :



**Figure IV.1** : Représentation linéaire du modèle cinétique de pseudo premier ordre

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les données expérimentales et les données obtenues par le modèle sont très divergentes et constante de vitesse a aussi une très faible. Avec un coefficient de corrélation  $R^2$  trop loin de 1. Le modèle cinétique de pseudo premier ordre n'est pas applicable.

#### IV.4.2 Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Ce modèle est étudié par l'évolution de  $t/q_t$  en fonction du temps. Les figures obtenues permis de calculer les constantes de vitesses  $K_2$ , la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  et les coefficients de corrélation  $R^2$ .

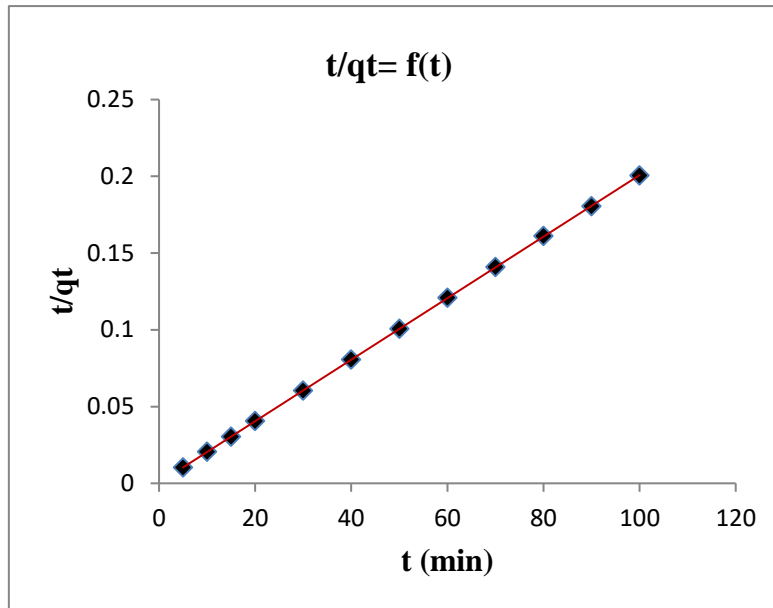


Figure IV.2 : Représentation linéaire du modèle cinétique de pseudo seconde ordre

<i>Pseudo Ordre 1</i>			<i>Pseudo ordre 2</i>		
$q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	$K_2$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>120.8</b>	<b>0.05</b>	<b>0.6934</b>	<b>500</b>	<b>0.002</b>	<b>0.9998</b>

Tableau IV.2 : Les paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du chrome (VI) par les modèles pseudo premier et second ordre

D'après les résultats obtenus, on peut déduire que le modèle de pseudo second ordre est plus fiable et celui qui décrit mieux le processus d'adsorption du chrome (VI) sur les tanins

#### IV.5 Etude de l'effet des différents paramètres sur l'adsorption du chrome (VI) par tanins

##### IV.5.1 Effet du pH

Le pH est le facteur le plus important dans l'adsorption, en raison de son influence directe sur la charge de la surface de l'adsorbant et la nature des espèces ioniques des adsorbants.

Dans cette étude, le pH a été étudié dans l'intervalle de 2 à 12 dans les conditions suivantes :

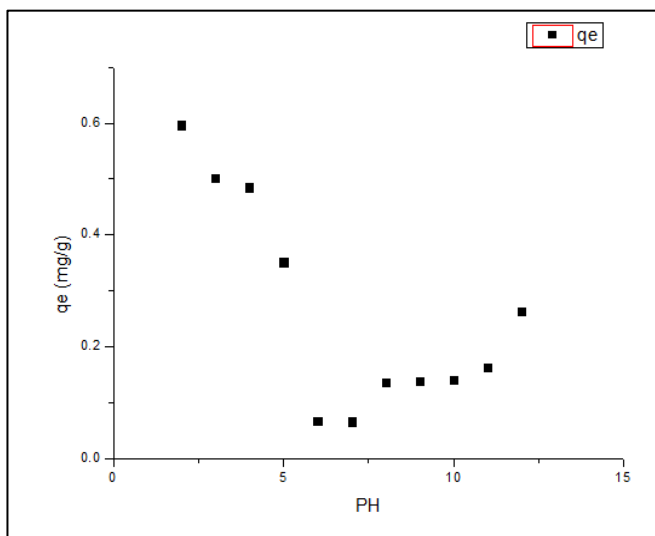
$C = 0.5\text{mg/L}$ ,  $1\text{mg/L}$  et  $2\text{mg/L}$

Temps = 30 min

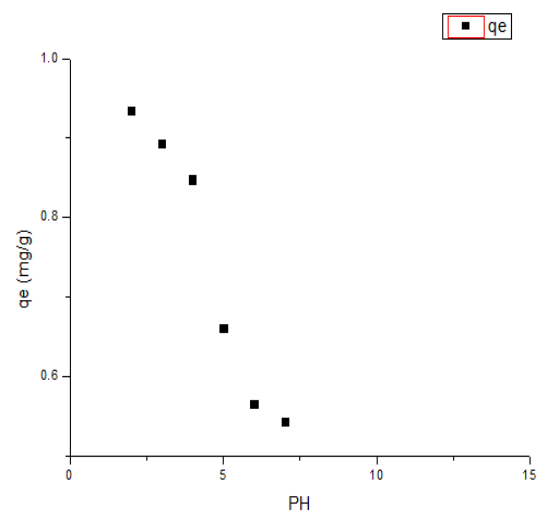
Vitesse : 150 tr/min

T : ambiante

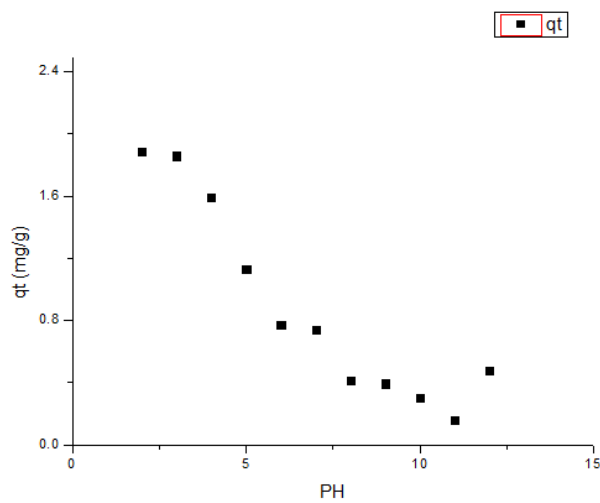
Les résultats sont représentés par la figure suivant :



(a)



(b)



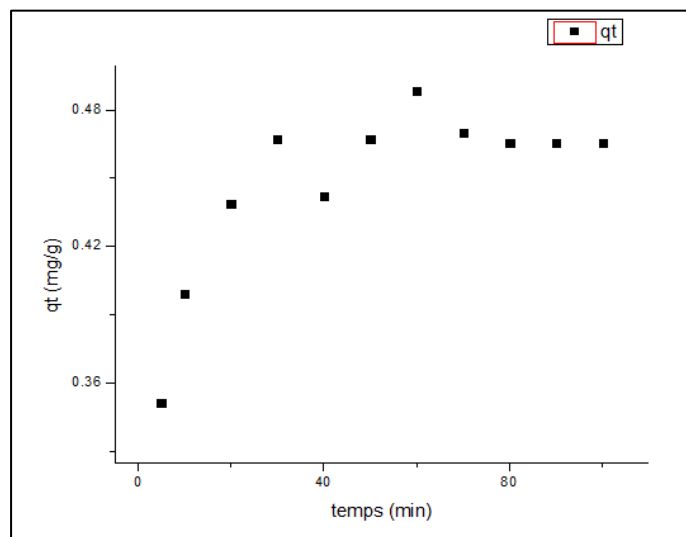
(c)



**Figure IV.3 :** Effet du pH sur l'adsorption du chrome (VI) sur les tanins pour différentes concentrations : (a) pour  $C=0.5$  mg/L, (b) pour  $C= 1$ mg/L et (c) pour  $C=2$ mg/L

L'effet du pH de la solution de chrome hexavalent sur la capacité d'adsorption par le tanin est illustré par la figure IV.3, nous remarquons que pour les trois concentrations initiales de chrome hexavalent utilisées, le pH initial de solution joue un rôle très important. En effet, nous observons que le taux maximal d'élimination du chrome hexavalent est atteint pour des valeurs de pH entre 2 et 3 pour les trois concentrations. Ce taux diminue rapidement aux environs d'un pH 5.

#### IV.5.2 Effet du temps



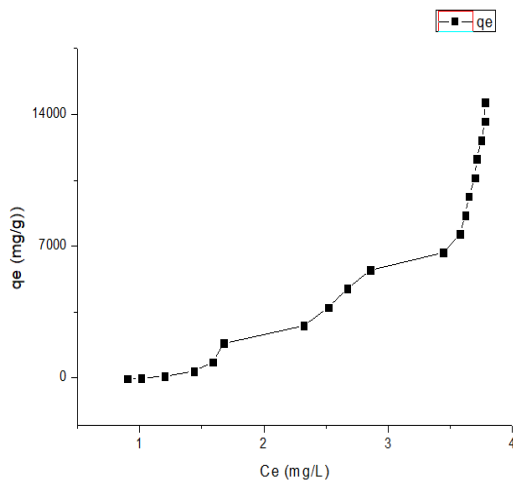
**Figure IV.4 :** Effet du temps sur l'adsorption du chrome (VI) sur les tanins

L'effet du temps sur l'adsorption du chrome hexavalent sur le tanin est illustré sur la figure IV.4, qui montre une adsorption maximale à 30 min puis un palier indiquant une saturation de l'adsorption de chrome hexavalent. Au-delà de 30 minutes, le temps de contact n'a plus d'effet significatif sur la capacité d'adsorption de chrome hexavalent, nous pouvons alors dire que l'équilibre d'adsorption est atteint à 30 minutes de temps de contact.

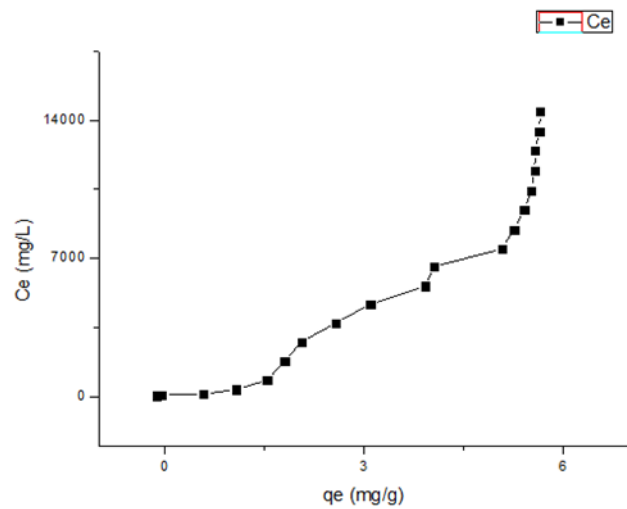
#### IV.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation caractéristique de l'équilibre thermodynamique qui existe entre un adsorbant et un adsorbé. Il joue un rôle essentiel dans la compréhension du mécanisme d'adsorption en fournissant des informations sur divers aspects tels que l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé, l'énergie de liaison entre eux et la capacité d'adsorption. De plus, il permet de formuler des hypothèses sur le mode d'adsorption, qu'il s'agisse d'une adsorption en monocouche ou en multicouche, ainsi que sur l'existence d'interactions latérales entre les molécules adsorbées

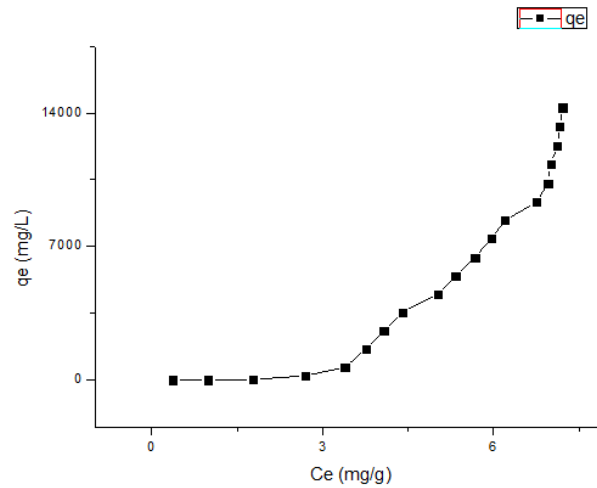
Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes :



(a)



(b)



(c)

**Figure IV.5 :** Isothermes d’adsorption du chrome (VI) sur les tanins à différentes températures

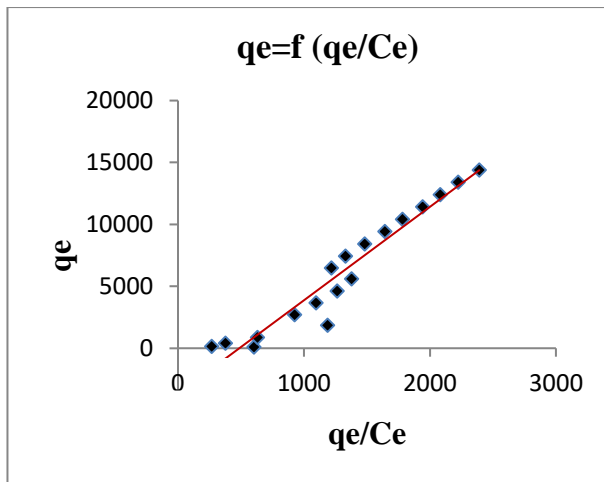
(a) Pour T ambiante, (b) pour T=30°C et (c) pour T=40°C

D’après les figures on observe que la capacité d’adsorption du chrome (VI) à l’équilibre augmente avec l’augmentation de la concentration initiale. Selon la classification de Giles. Ces isothermes sont de types S .la concavité tournée vers le haut aux faibles concentrations indique la formation de de multicouches et l’existence du plus fortes interactions soluté/ soluté que soluté/ adsorbant.

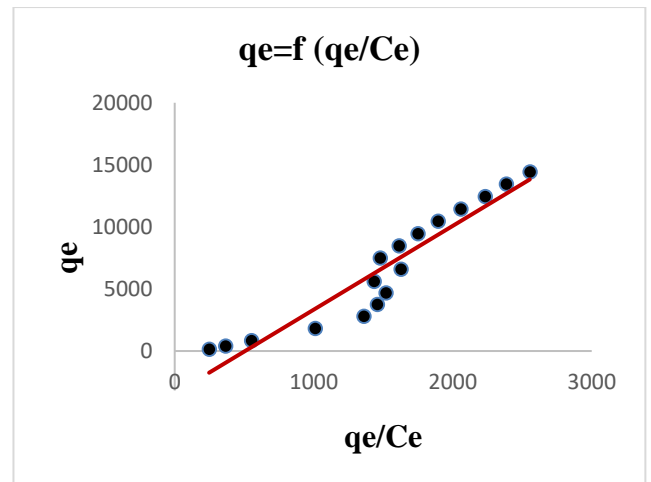
La modélisation des isothermes d’adsorption permet la détermination des constantes des différents modèles qui sont présentés sous forme linéaire dans le tableau ci-dessous :

#### IV.6.1 Isotherme de Langmuir

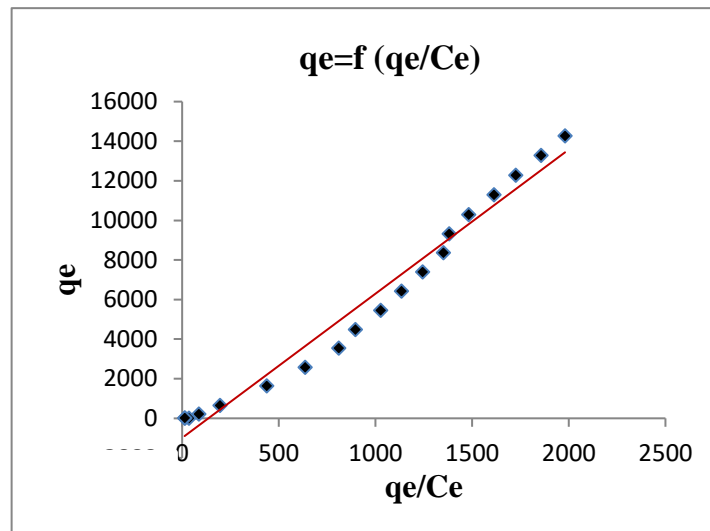
Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteurs constants (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre  $R_1$  qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable"



(a)



(b)



(c)

**Figure IV.6 :** les isothermes d'adsorption de Langmuir-3 pour l'adsorption du chrome (VI) par le tannin à différentes températures

(a) Pour T ambiante, (b) pour T= 30°C et (c) pour T= 40°C

Les coefficients de Langmuir pour l'adsorption du chrome (VI) par le tannin.

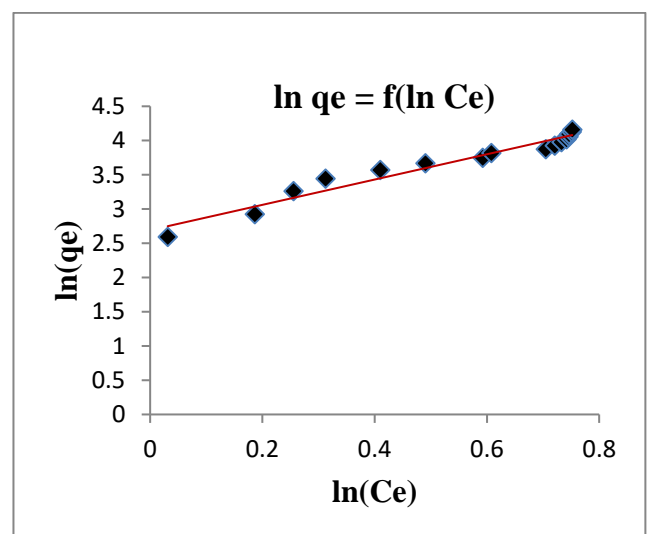
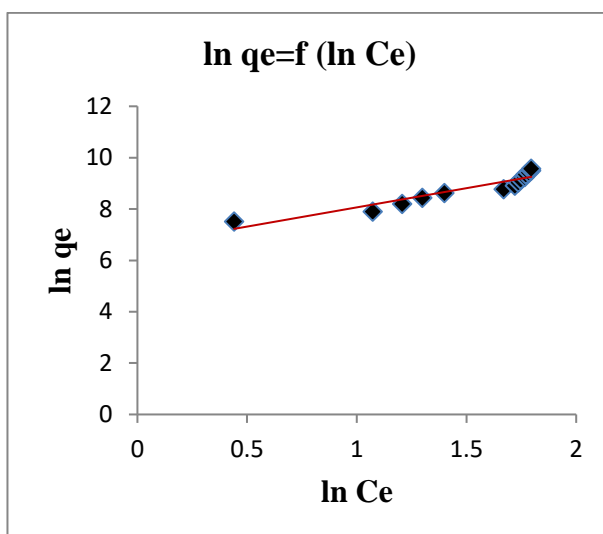
Température °C	Langmuir		
	$q_m$ (mg/g)	$b$ (L/g)	$R^2$
Ambiante	3675	0.13	0.9356
30 °C	3417.30	0.14	0.8966
40 °C	987.22	0.13	0.9730

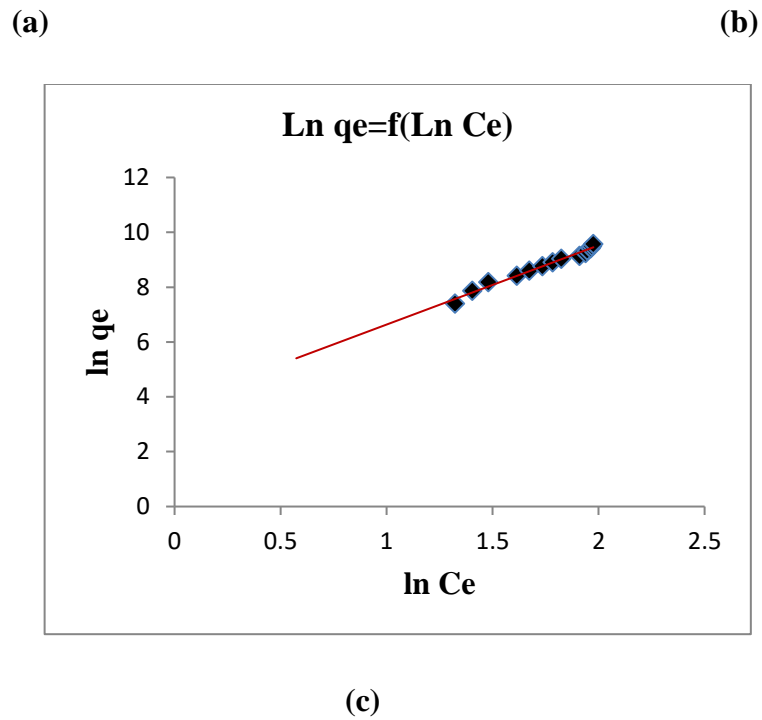
**Figure IV.6 :** Isothermes d’adsorption du chrome selon Langmuir pour les différentes températures : (a) à 25°C, (b) à 30°C et (c) à 40°C.

D’après les résultats illustrés dans le tableau ci-dessus, l’isotherme de Langmuir III est favorable pour l’adsorption du chrome hexavalent sur le tanin.

#### IV.6.2 Isotherme de Freundlich

La représentation linéaire des valeurs expérimentales des processus d'adsorption sur le chrome hexavalent selon le modèle de Freundlich est illustrée dans les figures suivantes. Cette équation est vérifiée avec les données de l'équilibre d'adsorption pour obtenir une droite dans le système de coordonnées  $\ln q_e = f(\ln C_e)$ .





**Figure IV.7 :** Isothermes d’adsorption du chrome (VI) selon Freundlich pour les différentes températures : (a) à 25°C, (b) à 30°C et (c) à 40°C.

	$K_f$ (L/g)	$n_f$	$R^2$	$1/n_f$
$T = \text{Ambiante}$	15	3.75	0.8190	0.26
$T = 30^\circ C$	14.7	2.94	0.9547	0.34
$T = 40^\circ C$	10.402	2.68	0.7662	0.37

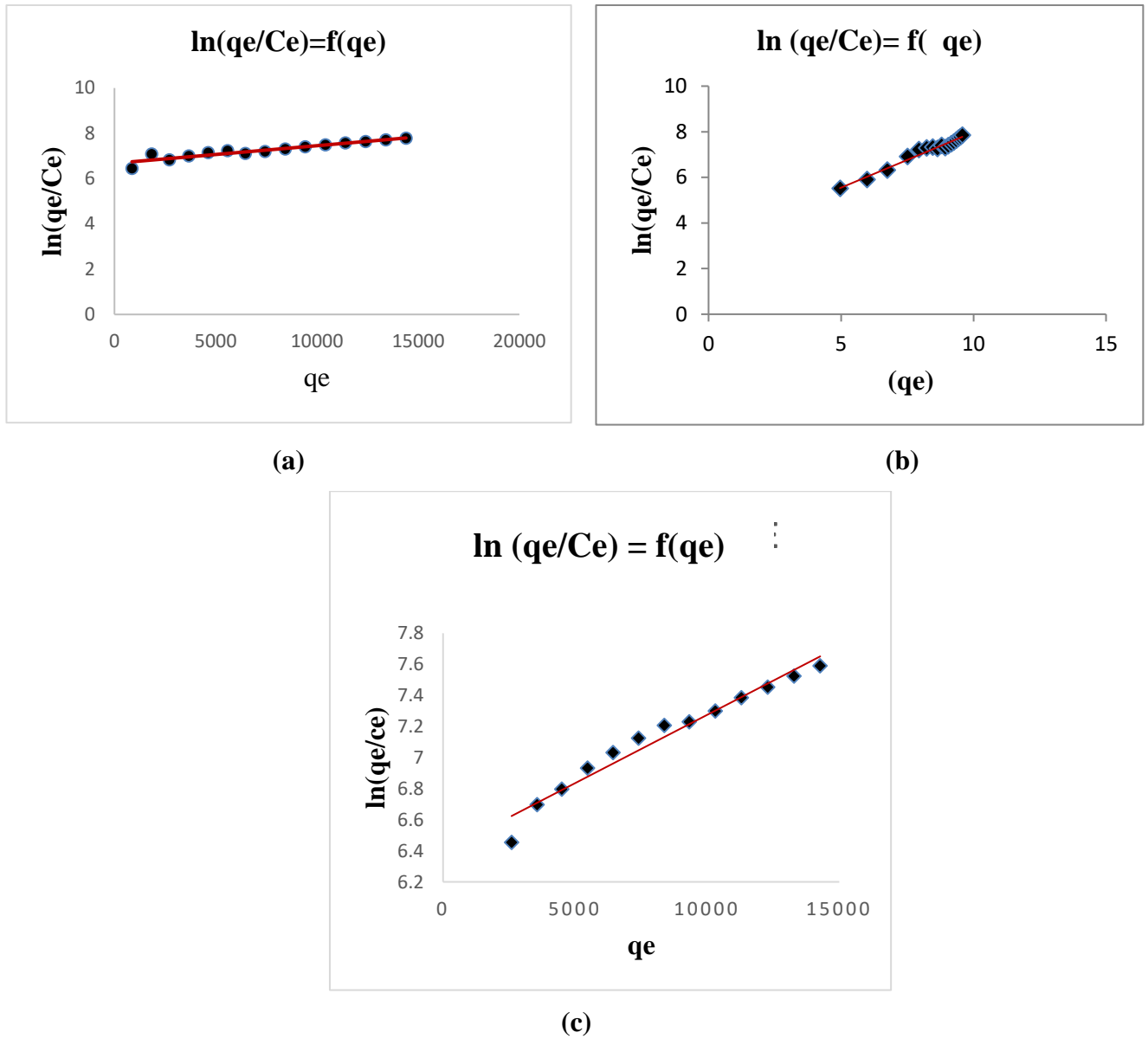
**Tableau IV.4 :** Les coefficients de Freundlich pour l’adsorption du chrome (VI).

D’après les résultats obtenus, le paramètre d’intensité  $1/n < 1$  et l’adsorption est favorable.

$n > 1$  alors que l’adsorption est quantitativement plus importante .

Cependant, ces hypothèses ne peuvent pas être confirmées car les 3 coefficients de corrélation sont loin de l'unité

#### IV.6.3 Isotherme d'Elovich



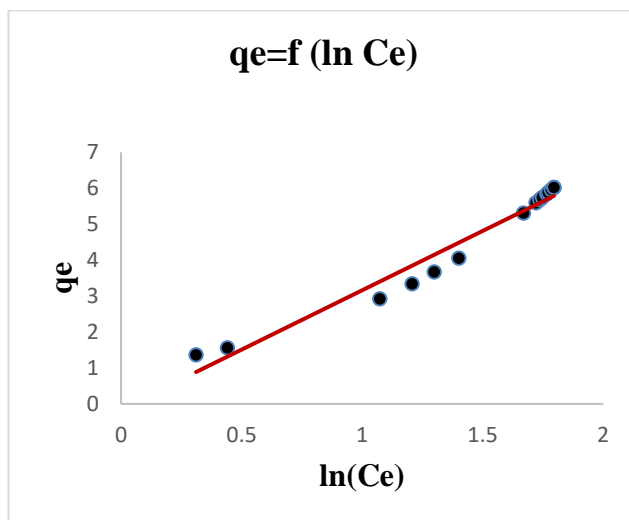
**Figure IV.8 :** isotherme d'adsorption du chrome (VI) selon Elovich pour les différentes températures : (a) à 25°C, (b) à 30°C et (c) à 44°C

Température °C	Elovich		
	$q_m$ (mg/g)	$K_E$ (L/mg)	$R^2$
$T$ ambiante	13.33	17.49	0.8906
$T=30^\circ C$	12.05	16.85	0.9701
$T= 40^\circ C$	11.68	16.36	0.9605

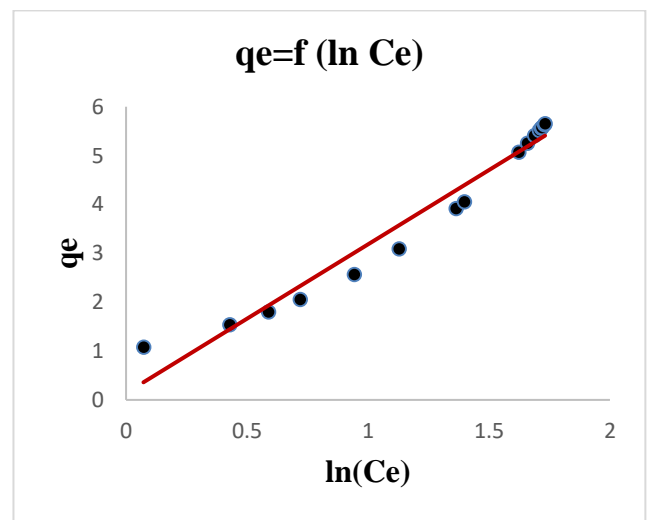
**Tableau IV.5 :** Les coefficients de Elovich pour l'adsorption du chrome (VI) par le tanin.

D'après les résultats illustrés dans le tableau ci-dessous, les trois coefficients de corrélation sont proches de l'unité, donc le model d'Elovitch est vérifié.

#### IV.6.4 Isotherme de Temkin

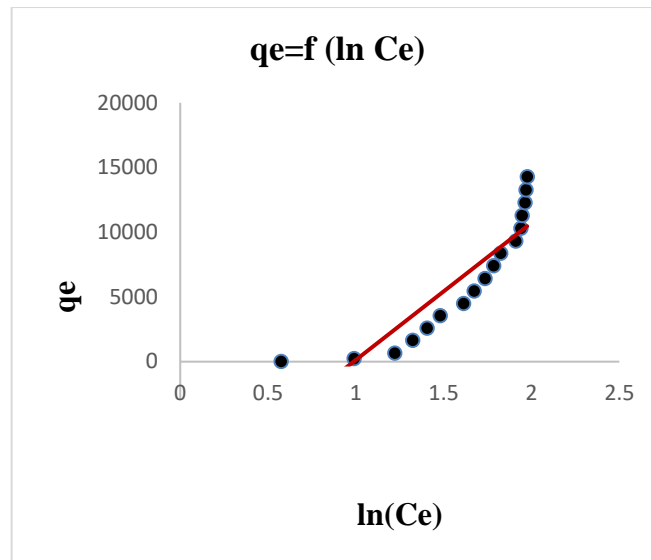


(a)



(b)





(c)

**Figure IV.9 :** isotherme d’adsorption du chrome (VI) selon Temkin pour les différentes températures : (a) à 25°C, (b) à 30°C et (c) à 44°C

<i>Température °C</i>	<i>Temkin</i>		
	<i>A<sub>T</sub>(L/g)</i>	<i>B(J/mol)</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
<i>T =Ambiante</i>	<b>8.67</b>	<b>903.32</b>	<b>0.9998</b>
<i>T=30°C</i>	<b>9.58</b>	<b>932.75</b>	<b>0.9965</b>
<i>T= 40°C</i>	<b>24.28</b>	<b>964.5</b>	<b>0.9801</b>

**Tableau IV.6 :** Les coefficients de Temkin pour l’adsorption du chrome (VI) par le tanin.

D’après le tableau représentant les constantes de Temkin, la chaleur d’adsorption b augmente avec l’augmentation de la température ce qui indique que le processus est exothermique.

#### IV.7 Etude thermodynamique :

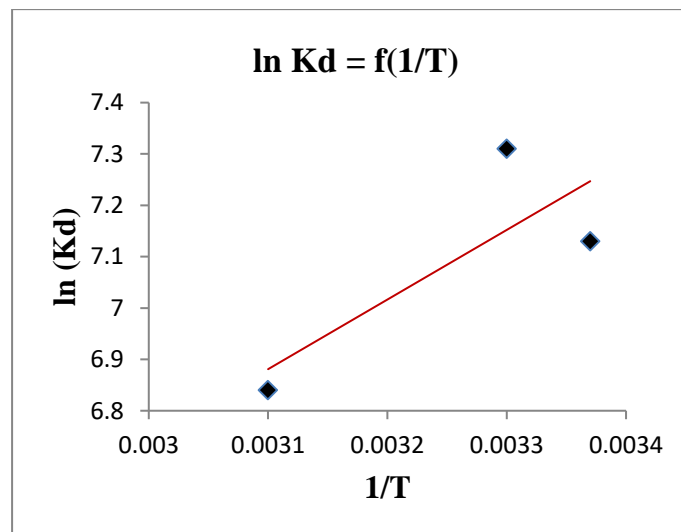
Afin de déterminer la nature du processus d'adsorption, nous avons réalisé une étude thermodynamique. Cette dernière permet de déterminer la quantité de chaleur échangée durant le processus d'adsorption et de préciser le sens et la possibilité du déroulement spontané du processus. Pour cela, les propriétés thermodynamique (l'enthalpie échangée, l'énergie libre et l'entropie) de l'adsorption du chrome (VI) ont été calculées à partir des relations suivantes :

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_d$$

$$\Delta S^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}}{T}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT}$$

La constante d'équilibre ( $K_a$ ) du processus d'adsorption est égale au rapport  $q_e / C_e$ . L'enthalpie échangée ( $\Delta H^{\circ}$ ) est déterminée à partir de la pente de la droite de régression obtenue en portant  $\ln K_a$  en fonction de  $1/T$ .  $\Delta G^{\circ}$  et  $\Delta S^{\circ}$  sont déterminés à partir des équations ci-dessus. Les valeurs de toutes ces grandeurs sont rassemblées dans le tableau (IV.7)



**Figure IV.10** : représentation de l'étude thermodynamique de l'adsorption du chrome (VI)

<i>Adsorbant</i>	<i>T(K)</i>	<i><math>\Delta H^\circ</math> (KJ/mol)</i>	<i><math>\Delta S^\circ</math> (KJ/mol.K)</i>	<i><math>\Delta G^\circ</math> (KJ/mol)</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
<b>Liège</b>	<b>296</b>	<b>-1.20</b>	<b>0.056</b>	<b>-17.23</b>	<b>0.3739</b>
	<b>303</b>			<b>-18.41</b>	
	<b>313</b>			<b>-17.90</b>	

**Tableau IV.7 :** paramètres thermodynamique  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  relatif à l'adsorption du chrome (VI)

D'après les résultats obtenus et représentés dans le Tableau IV. 7, l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) est négative, ce qui implique que le processus de l'adsorption est exothermique et les valeurs négatives de l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ) à différentes températures confirment la nature spontanée du processus d'adsorption. ( $\Delta S^\circ$ ) est positive indique qu'il y a une augmentation du désordre dans le système de solution à l'interface solide /soluté pendant l'adsorption.

### **Conclusion**

Les modèles de Langmuir III ainsi que les modèles d'Elovich et Temkin permettent une bonne description du processus d'adsorption du chrome (VI) sur les tannins et le modèle cinétique du pseudo-second ordre s'applique bien dans le cas du système adsorbant/adsorbat étudié.

Le calcul des paramètres thermodynamiques montre que l'adsorption est spontanée et exothermique.

# **Conclusion générale**

## **Conclusion générale**

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ✓ L'extrait obtenu par macération du lège dans les deux mélanges (Acétone/Eau et Ethanol/Eau) contient des composés phénoliques ;
- ✓ Le rendement de l'extraction est relativement faible aux alentours de 3% en masse ;
- ✓ L'équilibre d'adsorption du chrome hexavalent sur l'extrait obtenu est atteint au bout de 30 min ;
- ✓ L'étude de l'effet du pH et température montre que l'adsorption se fait de façon efficace dans les milieux acide ( $2 < \text{pH} < 3$ ) et à température ambiante.

La modélisation mathématique des résultats nous a permis de conclure que :

- ✓ La cinétique d'adsorption est contrôlée par le modèle du pseudo second ordre ;
- ✓ Les isothermes d'adsorption sur les tanins sont de « types S »

L'application des formes linéaires des différentes équations des isothermes d'adsorption montre que les modèles de Langmuir III, Elovich et Temkin sont favorables à cette adsorption ;

Le calcul des paramètres thermodynamiques montre que l'adsorption est spontanée et exothermique.

# **Références bibliographiques**

**Références bibliographiques**

- [1] CHAOUCH Noura. " Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico chimique des eaux polluées." Thèse de doctorat. Université hadj Lakhdar–Batna, 2014.
- [2] Adjami Y, 2007 : Etat sanitaire des subéraies du Nord-est Algérien. Etudes des facteurs de dépérissement du chêne liège (*Quercus Suber L*). Essais insecticides contre les insectes du gland-  
thèse de magistère, université BADJI Mokhtar. Annaba
- [3] Pereira, H. (2007). *Cork: Biology, production and uses*. Elsevier.
- [4] Gassan, J. (2013). The use of cork as a building material: A review. *Construction and Building Materials*, 45, 292-308.
- [5] Serra, A., & Almeida, F. (2018). Cork in fashion and design: An ecological and sustainable approach. *Journal of Cleaner Production*, 172, 2111-2121.
- [6] P. Pereira et al., "Cork: Properties, Capabilities and Applications," in *Comprehensive Composite Materials II*, 2018, Pages 231-253.
- [7] Neves, M.C., Bernardo, M., Silvestre, A.J.D., & Pillinger, M. (2013). Cork as a sustainable support for the preparation of heterogeneous catalysts. *Green Chemistry*, 15(11), 3066-3075.
- [8] Santana, C.M., Freire, M.G., Coutinho, J.A.P., & Silvestre, A.J.D. (2015). Natural cork as a solid-phase extraction sorbent for the determination of estrogens in waters. *Analytical Methods*, 7(8), 3436-3443.
- [9] Leite, M.C., Ferra, J.M., Martins, N., & Ferreira-Dias, S. (2016). Cork/polymer composites: A review. *Materials*, 9(10), 833.
- [10] Chaves-López, C., Serio, A., Delgado-Ospina, J., Grande Burgos, M.J., Gálvez, A., & Paparella, A. (2017). Cork extracts as natural additives to improve the shelf-life and safety of ready-to-eat salads. *Food Control*, 73, 971-977.
- [11] Catarino M, Silva A, Cardoso S. Fucaceae: A source of bioactive phlorotannins. *International Journal of Molecular Sciences*. 2017;18(6):1327

- [12] Choubey S, Goyal S, Varughese LR, Kumar V. Probing gallic acid for its broad spectrum applications. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*. 2018;18(15):1283-1293
- [13] Horvath PJ. The nutritional and ecological significance of tannins and related polyphenols [M.S. thesis]. Ithaca, New York, USA: Cornell University; 1981
- [14] Serrano J, Puupponen-Pimiä R, Dauer A, Aura AM, Saura-Calixto F. Tannins: Current knowledge of food sources, intake, bioavailability and biological effects. *Molecular Nutrition & Food Research*. 2009.
- [15] Haslam, E. (1989). "Plant Polyphenols (Vegetable Tannins): Gallic Acid Metabolism", In: Waterman, P. G., Mole, S., eds., *Biochemistry of Plant Phenolics*, vol. 12, pp. 57-95. Clarendon Press, Oxford, UK.
- [16] Harborne, J. B. (1993). "Introduction to Ecological Biochemistry", 3rd edition. Academic Press, London, UK.
- [17] Khanbabaee, K., & van Ree, T. (2001). Tannins: classification and definition. *Natural Product Reports*, 18(6), 641-649.
- [18] Haslam, E. (1996). Natural polyphenols (vegetable tannins) as drugs: possible modes of action. *Journal of Natural Products*, 59(2), 205-215.
- [19] Tung, Y. T., Chua, M. T., Wang, S. Y., Chang, S. T., & Anti-inflammatory activities of natural and chemically modified tannins. *Food & Function*, 4(2), 258-266.
- [20] Arapitsas, P. (2012). Hydrolysable tannin analysis in food. *Food Chemistry*, 135(3), 1708-1717.
- [21] Saleem, M., Kim, H. J., Ali, M. S., Lee, Y. S., & An updated review of biologically active natural products from plants. *Natural Product Reports*, 28(11), 1-27.
- [22] Karamać, M. (2009). "Chelation of Cu (II), Zn (II), and Fe (II) by tannin constituents of selected edible nuts", *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 10, no. 12, pp. 5485-5497.



- [23] Hemingway, R. W., Laks, P. E. (1991). "Condensed tannins: A review", In: Hemingway, R. W., Karchesy, J. J., eds., *Chemistry and Significance of Condensed Tannins*, pp. 1-24. Springer-Verlag, New York, NY, USA.
- [24] Haslam, E. (1989). "Plant polyphenols: vegetable tannins revisited", Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- [25] Maiti, R., Rodriguez-Delgado, M. A., & Saha, B. P. (2019). Understanding the interactions of tannins with proteins: Structural and thermodynamic aspects. *Food research international*, 116, 723-732.
- [26] Cueva, C., Sánchez-Patán, F., Monagas, M., Walton, G. E., Gibson, G. R., Martín-Álvarez, P. J., ... & Bartolomé, B. (2013). In vitro fermentation of grape seed flavan-3-ol fractions by human faecal microbiota: changes in microbial groups and phenolic metabolites. *FEMS microbiology ecology*, 83(3), 792-805.
- [27] A. Azuma et al. "Optimization of Extraction of Condensed Tannins from Japanese Oak Using Response Surface Methodology." *Molecules* 23.4 (2018): 944.
- [28] G. Kähkönen et al. "Optimization of extraction of tannins from Finnish coniferous species." *Journal of Wood Science* 56.4 (2010): 309-315.
- [29] Chupin L, Richard T, Montguillon J, Meudec E, Cheynier V, Mérillon JM. Extraction and isolation of grape and wine tannins. In: *Grapevine and Wine Biotechnology*. Springer; 2016:449-469.
- [30] Pizzi A. *Advanced Wood Adhesion Technology*. CRC Press; 2013.
- [31] Sarni-Manchado P, Cheynier V, Moutounet M. Analysis and characterization of oak tannins by liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1999;47(2): 547-55
- [32] Li, J., Chen, J., Zhao, X., & Xia, B. (2018). Polyphenols: Extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules*, 23(3), 657.
- [33] Marie-Danielle, Jeanne, Thérèse : *Le chien, Bioindicateur d'exposition à des contaminants minéraux et organiques d'origine environnementale*. ALFORAT, 2009

- [34] KHIRANI, Sarah. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat. Toulouse, INSA, 2007.
- [35] MANOLE CREANGA, Carmen. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat. 2007. INPT
- [36] Marie-Danielle, Jeanne, Thérèse : Le chien, Bioindicateur d'exposition à des contaminants minéraux et organiques d'origine environnementale. ALFORAT, 2009
- [37] DJEBBAR, M. argile de Maghnia, purification et adsorption de polluants. Thèse de doctorat. Université d'Oran, Algérie. 2014.
- [38] KOLLER, Emilian. Aide-mémoire de génie chimique-4e éd. Dunod, 2013.
- [39] TAZEROUTI, Nassima. " Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée. " Thèse de magister en génie tannerie. Université M'Hamed Bougara De Boumerdes, (2012).
- [40] ERRAIS, Emna. " Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques." Thèse de doctorat. Université de Strasbourg, 2011.
- [41] SEDIRA, Nora. " Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes". Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université de Souk Ahras, 2013.
- [42] Giles, C.H et Smith, D. Colloid Interf. Sci. 1974.
- [43] BELMEHDI Nadja. "élimination du phosphore sous la forme des phosphates par adsorption sur la diatomite brute et diatomite modifié au fer-FHMD" Thèse de doctorat. Faculté des Sciences d'Oran. 2014.
- [44] ZEMOUCHE MERIEM. " Utilisation d'un nouveau sorbant à faible coût, les pommes de cèdre, pour l'enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses" Thèse de doctorat, Université Badji mokhtar de annaba, (2010).

- [45] BELMEHDI Nadja. "élimination du phosphore sous la forme des phosphates par adsorption sur la diatomite brute et diatomite modifié au fer-FHMD" Thèse de doctorat. Faculté des Sciences d'Oran. 2014.
- [46] Bellir, Karima. " Caractérisation de la rétention du cuivre par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges ". Thèse magistère. Université mentouri-Constantine. 2002.
- [47] TEMKIN, M. J. et PYZHEV, V. Recent modifications to Langmuir isotherms. 1940.
- [48] TEMKIN, M. I. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. Acta physiochim. URSS, 1940, vol. 12, p. 327-356.
- [49] NORDINE, Narimane, et al. Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique. Thèse de doctorat. 2018.
- [50] M. Doré, Chimie des oxydants et traitement des eaux, Technique et documentation- Lavoisier (1989).

# **Annexes**

## Annexes

## Courbe d'étalonnage

<b>C (mg/g)</b>	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
<b>Absorbance</b>	0.099	0.1191	0.1407	0.1869	0.2291	0.2774	0.339

## Effet du pH sur l'adsorption du chrome (IV)

Pour C = 0.5 mg/L

<b>PH</b>	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>qe(mg/l)</b>	0.4966	0.49	0.4849	0.3511	0.0661	0.0666	0.136	0.138	0.1399	0.1636	0.2626

Pour C = 1mg/L

<b>pH</b>	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>qe (mg/L)</b>	0.9352	0.8936	0.8479	0.6611	0.5657	0.5424	0.4086	0.3289	0.3498	0.374	0.3744

Pour C = 2mg/L

<b>pH</b>	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>qe (mg/L)</b>	1.8883	1.8594	1.5921	1.3112	0.77	0.7405	0.4154	0.3944	0.302	0.1586	0.4787

## Effet du temps sur l'adsorption du chrome (IV)

<b>Temps (min)</b>	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
<b>qe(mg/g)</b>	0.3511	0.399	0.4386	0.4671	0.4420	0.4671	0.4883	0.4698	0.4656	0.4656	0.4656

**Isothermes de l'adsorption****Pour T ambiante**

<b>Ce (mg/L)</b>	0.54	1.05	1.37	1.55	2.92	3.34	3.67	4.1	5.31	5.6
<b>qe (mg/g)</b>	145.56	395.4	863.5	1844.6	2707.8	3665.8	4633.5	5594.4	6469.2	7440.9

5.7	5.74	5.85	5.88	5.9	6	6
8431.8	9426	10415.4	11412.5	12404.4	13398	14398

**Pour T = 30°C**

<b>Ce (mg/L )</b>	0.575 5	1.074 5	1.535 4	1.8001	2.0535	2.5674	3.0898	3.9116	4.0497
<b>qe (mg/g)</b>	142.4 5	392.5 5	846.4 6	1819.9 2	2794.6 5	3746.2 6	4691.0 2	5608.8 3	6595.0 3

5.0668	5.2538	5.4045	5.515	5.5617	5.5744	5.6318	5.650
7493.31	8474.62	9459.55	10448.5	11443.83	12442.56	13436.82	14434.91

**Pour T = 40°C**

<b>Ce (mg/L )</b>	1.77	2.69	3.84	3.76	4.08	4.4	5.02	5.33	5.67
<b>qe (mg/g)</b>	22.4 7	231.1 5	661.0 7	1624.3 4	2592.4 8	3560.4 2	4497.7 7	4566.9 8	6432.5 8

5.95	6.2	6.75	6.95	7	7.12	7.16	7.2
7404.54	8379.7	9324.7	10304.74	11299.43	12287.74	13283.92	14279.04