

Ecole Nationale Polytechnique d'Alger



Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en  
génie de l'environnement

**Thème :**

**Elimination du bleu de méthylène par adsorption sur des  
coquilles de noix et de cacahuètes activées par voie chimique**

Présenté par : Lyes LOUNICI et Othmane LAREDJ

Sous la direction de : Mme L. DIDAOUI

Présenté et soutenu publiquement le 18/06/2017

**Composition du Jury :**

A. CHERGUI	Professeur (ENP)	Président
L. DIDAOUI	Professeur (ENP)	Encadreur
S. AROUA	MCB (ENP)	Examineur
Z. IHDENE	Docteur de l'EMP	Invité



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Ecole Nationale Polytechnique d'Alger



Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur  
d'état en génie de l'environnement

**Thème :**

**Elimination du bleu de méthylène par adsorption sur des  
coquilles de noix et de cacahuètes activées par voie chimique**

Présenté par : Lyes LOUNICI et Othmane LAREDJ

Sous la direction de : Mme L. DIDAOUI

Présenté et soutenu publiquement le 18/06/2017

**Composition du Jury :**

A. CHERGUI	Professeur (ENP)	Président
L. DIDAOUI	Professeur (ENP)	Encadreur
S. AROUA	MCB (ENP)	Examineur
Z. IHDENE	Docteur de l'EMP	Invité

## DEDICACE

*A la mémoire de mon défunt père.*

*A ma tendre et chère mère.*

*A mes sœurs Assia et Nassima.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

*Je dédie ce modeste travail*

**Lyes**

## **DEDICACE**

*Louange à Allah Seul et que la prière et le salut  
soient sur l'ultime prophète Muhammad, sur sa  
famille et sur ses Compagnons*

*Je dédie ce travail à ma très chère mère et à mon  
père, qui m'ont vraiment soutenu, à ma grande  
famille et à mes frères et sœurs, ainsi qu'à mes amis  
et camarades d'études*

*Enfin, que tous ceux qui ont participé de près ou de  
loin dans l'élaboration de ce travail*

***Othmane***

## **Remerciements**

*Nous adressons nos sincères remerciements à notre promotrice **Mme Linda DIDAOU**, nous voudrions également témoigner notre gratitude pour sa patience, et sa disponibilité et ses conseils avisés qui nous ont été précieux afin de mener ce travail à bon port.*

*Nous tenons à remercier **Mr A. CHERGUI**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour l'honneur qu'il nous fait de présider ce jury.*

*Nos remerciements s'adressent à **Mme S. AROUA** et **Mr Z. IHDENE**, pour le temps qu'ils ont accordé à l'évaluation de ce modeste travail.*

*Nous remercions énormément **Mr Z. IHDENE** pour la réalisation des analyses par microfluorescence à rayons X ( $\mu$ XRF) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT) de nos échantillons.*

*Nos remerciements s'étendent également à **Mr Reda BOURDJOU**, le technicien de laboratoire de QHSE-GRI, pour l'énorme aide qui nous a apporté, et pour sa disponibilité tout le temps et son dévouement.*

*Nous tenons à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.*

*Enfin, nos profondes reconnaissances à tous les enseignants de l'Ecole Nationale Polytechnique et particulièrement ceux qui ont contribué de près ou de loin à notre formation, avec beaucoup de compétence et de dévouement.*

## ملخص:

كل يوم يتم رمي الأصباغ السامة في البيئة، مما يشكل خطرا كبيرا على صحة الإنسان وتوازن الأنظمة الأيكولوجية. هذا العمل هو مساهمة لدراسة إزالة صبغة أزرق الميثيلين عن طريق الامتزاز على ممتزات مختلفة محضرة من نوعين من النفايات: قشور الجوز والفل السوداني. جزء من الممتزات قد تم تفعيلها كيميائيا بواسطة هيدروكسيد البوتاسيوم وتم معاينتها بالأشعة س ( $\mu\text{XRF}$ ) وتحويل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR-FT).

نتائج الدراسة تظهر أن وقت التوازن مختلف بين الممتزات وحركية الامتزاز هي من الدرجة الثانية. ايسوثرم الامتزاز يتبع نموذج لنجمير وقدرات الامتزاز هي أفضل مع القشور التي تم تفعيلها، ودرجة الحموضة لا تؤثر على امتزاز أزرق الميثيلين على كلا الممتزات. التفعيل بهيدروكسيد البوتاسيوم زاد من قدرة الامتزاز، قشور الفول السوداني هي أكثر كفاءة ولديها أعلى قدرة على إزالة أزرق الميثيلين من قشور الجوز.

**الكلمات الدالة:** الامتزاز، التفعيل بهيدروكسيد البوتاسيوم، قشور الجوز، قشور الفول السوداني.

## Abstract:

Toxic dyes are released into the environment every day, posing a major threat to human health and ecosystem balance. This work is a contribution to the study of the removal of a dye, methylene blue, by adsorption on different adsorbents made from two wastes: walnut and peanut shells, some adsorbents have been chemically activated by KOH and have been characterized by X-ray microfluorescence ( $\mu\text{XRF}$ ) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (IR-FT). The results of the study show that the equilibrium time is different between the adsorbents and the kinetics are of second order. The isotherms follow the Langmuir model and the adsorption capacities are better with the activated shells. The pH does not influence the adsorption of BM on the two adsorbents. Activation with KOH increased the capacity of our materials and the peanut shells are more efficient and have a higher BM removal capacity than nutshells.

**Key words:** Adsorption, activation by KOH, walnut shells, peanut shells.

## Résumé

Des colorants toxiques sont rejetés dans l'environnement tous les jours, ce qui présente un grand danger pour la santé humaine et l'équilibre des écosystèmes. Ce travail est une contribution à l'étude de l'élimination d'un colorant, le bleu de méthylène, par adsorption sur différents adsorbants élaborés à partir de deux déchets : les coquilles de noix et d'arachide, une partie des adsorbants ont subi une activation chimique par KOH et ont été caractérisés par la microfluorescence à rayons X ( $\mu$ XRF) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT).

Les résultats de l'étude montrent que, le temps d'équilibre est différent entre les adsorbants et les cinétiques sont de deuxième ordre. Les isothermes suivent le modèle de Langmuir et les capacités d'adsorption sont meilleures avec les coquilles activées. Le pH n'a pas d'influence sur l'adsorption de BM sur les deux adsorbants. L'activation avec KOH a augmenté la capacité de nos matériaux et les coquilles d'arachide sont plus performantes et ont une capacité d'élimination de BM supérieure à celle de coquilles de noix.

**Mots clés :** Adsorption, activation par KOH, coquilles de noix, coquilles d'arachide.

## Table des matières

Liste de tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
<b>Introduction générale</b> .....	<b>15</b>
<b>I. Généralités sur la pollution des eaux et les colorant</b> .....	<b>18</b>
I.1. Définition de la pollution.....	19
I.2. Origine de la pollution.....	19
a) La pollution naturelle.....	19
b) La pollution urbaine .....	19
c) La pollution agricole.....	19
d) La pollution industrielle .....	20
e) La pollution microbiologique .....	20
I.3. Historique des colorants .....	20
I.4. Généralités sur les colorants .....	21
I.5. Définition d'un colorant .....	21
I.6. Classification des colorants .....	22
I.6.1. Classification chimique .....	23
I.6.2. Classification tinctoriale.....	25
I.6.3. Le bleu de méthylène.....	26
I.7. Les conséquences de la pollution de l'industrie textiles .....	27
I.7.1. Les dangers évidents.....	27
I.7.2. Les dangers à long terme .....	28
I.8. Nécessité de traiter les effluents textiles .....	<b>28</b>
I.8. Méthodes de traitement .....	<b>29</b>
I.8.1. Traitement biologique .....	29
I.8.2. Traitement physico-chimique.....	<b>30</b>

I.8.3. Traitement chimique.....	30
I.8.4. Traitement physique .....	31
<b>II. Généralités sur L'adsorption .....</b>	<b>33</b>
II.1. Définition .....	<b>34</b>
II.1.1. Adsorption chimique (ou chimisorption) .....	34
II.1.2. Adsorption physique (ou physisorption).....	34
II.2. Applications .....	<b>35</b>
II.3. Mécanismes de transport.....	<b>35</b>
II.4. Adsorbants.....	<b>36</b>
II.4.1. La porosité.....	36
II.4.2. Surface spécifique .....	37
II.5. Facteurs influençant l'adsorption.....	<b>37</b>
II.6. Classification des isothermes d'adsorption .....	<b>38</b>
II.7. Modélisation de l'isotherme d'adsorption .....	<b>40</b>
II.7.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir .....	40
II.7.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich .....	41
II.8. Capacité d'adsorption .....	<b>41</b>
II-9. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	<b>42</b>
1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre .....	42
2. Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre.....	42
3. Modèle de la cinétique de la diffusion intra-particulaire .....	43
<b>III. Préparation, activation chimique et caractérisation des coquilles de noix et d'arachide .....</b>	<b>45</b>
III.1. Préparation et activation des adsorbants par KOH .....	<b>46</b>
III.2. Caractérisation des adsorbants.....	<b>47</b>
III.2.1. Taux d'humidité.....	47
III.2.2. Analyse par microfluorescence à rayons X .....	47

III.2.3. Analyse par IR-TF .....	50
<b>IV. Etude de l'Élimination du bleu de méthylène par adsorption sur des coquilles de noix et d'arachide brutes et activées par voie chimique.....</b>	<b>52</b>
<b>IV.1. Etude de l'adsorption du BM sur les coquilles de noix.....</b>	<b>53</b>
IV.1.1. Cinétique d'adsorption .....	53
IV.1.2. Effet de la concentration de l'adsorbant .....	59
IV.1.3. Isothermes d'adsorption .....	60
Modélisation .....	61
IV.1.4. Influence de pH .....	63
<b>IV.2. Adsorption de BM sur les coquilles d'arachide (cacahuètes).....</b>	<b>65</b>
IV.2.1. Cinétique d'adsorption .....	65
IV.2.2. Effet de la concentration d'adsorbant .....	70
IV.2.3. Isothermes d'adsorption .....	71
La modélisation.....	72
IV.2.4. Influence de pH .....	74
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>77</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>80</b>
<b>Annexe i : Mode opératoire et méthode d'analyse.....</b>	<b>86</b>
<b>a)Préparation des solutions de bleu de méthylène (BM).....</b>	<b>86</b>
<b>b)Mesures de concentrations .....</b>	<b>86</b>
<b>c)Cinétique d'adsorption.....</b>	<b>87</b>
<b>d)Isothermes d'adsorption .....</b>	<b>88</b>
<b>Annexe ii : application des modèles cinétiques.....</b>	<b>89</b>

## Liste des tableaux

<i>Tableau I-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes. ....</i>	<i>22</i>
<i>Tableau I-2 : Propriétés de Bleu de Méthylène .....</i>	<i>27</i>
<i>Tableau I-3 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants .....</i>	<i>29</i>
<i>Tableau I-4 : Classification des procédés d'oxydations avancées. ....</i>	<i>31</i>
<i>Tableau II-1 : Comparaison des deux types d'adsorption. ....</i>	<i>34</i>
<i>Tableau III-1 : Les adsorbants étudiés dans ce travail. ....</i>	<i>47</i>
<i>Tableau III-2 : Taux d'humidité de coquilles de noix et d'arachide. ....</i>	<i>47</i>
<i>Tableau IV-1 : Temps d'équilibre et Taux de décoloration par les coquilles de noix. ..</i>	<i>54</i>
<i>Tableau IV-2 : Les paramètres des modèles de pseudo premier et second ordre issus de la modélisation de la cinétique d'adsorption de BM sur les coquilles de noix. ....</i>	<i>56</i>
<i>Tableau IV-3 : Paramètres de Weber et Morris de l'adsorption de BM sur les coquilles de noix. ....</i>	<i>58</i>
<i>Tableau IV-4 : Les paramètres de Freundlich et Langmuir issus de la modélisation de l'isotherme d'adsorption de BM sur les coquilles de noix .....</i>	<i>63</i>
<i>Tableau IV-5 : Temps d'équilibre et Taux de décoloration par les coquilles d'arachide</i>	<i>66</i>
<i>Tableau IV-6 : Les paramètres des modèles de pseudo premier et second ordre issus de la modélisation de la cinétique d'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide. ....</i>	<i>68</i>
<i>Tableau IV-7 : Les paramètres de Weber et Morris de l'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide. ....</i>	<i>69</i>
<i>Tableau IV-8 : Les paramètres de Freundlich et Langmuir issus de la modélisation de l'isotherme d'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide. ....</i>	<i>73</i>

## Liste des figures

<i>Figure I-1 : Formule chimique de la mauvéine.....</i>	<i>21</i>
<i>Figure I-2 : Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques « Jaune mordant 10 ».....</i>	<i>22</i>
<i>Figure I-3 : Formule chimique l'azobenzène .....</i>	<i>23</i>
<i>Figure I-4 : Formule chimique de l'Anthraquinone .....</i>	<i>23</i>
<i>Figure I-5 : Formule chimique de l'Indigo .....</i>	<i>24</i>
<i>Figure I-6 : Formule chimique de Xanthène .....</i>	<i>24</i>
<i>Figure I-7 : Formule chimique Phtalocyanine .....</i>	<i>24</i>
<i>Figure I-8 : Formule chimique du 2-Nitrophénol .....</i>	<i>25</i>
<i>Figure I-9 : Formule chimique du Vert de malachite.....</i>	<i>25</i>
<i>Figure I-10 : Structure chimique du bleu de méthylène .....</i>	<i>26</i>
<i>Figure II-1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain ....</i>	<i>36</i>
<i>Figure II-2 : Structure poreuse du charbon actif. ....</i>	<i>37</i>
<i>Figure II-3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. ....</i>	<i>38</i>
<i>Figure III-1 : Micrographie (<math>\mu</math>FRX) des coquilles de noix.....</i>	<i>48</i>
<i>Figure III-2 : Microfluorescence à rayons X des coquilles de noix activées. ....</i>	<i>48</i>
<i>Figure III-3 : Micrographie (<math>\mu</math>FRX) des coquilles d'arachide.....</i>	<i>49</i>
<i>Figure III-4 : Microfluorescence à rayons X des coquilles d'arachide activées .....</i>	<i>49</i>
<i>Figure III-5: Spectre IR-TF des coquilles de noix activées .....</i>	<i>50</i>
<i>Figure III-6 : Spectre IR-TF des coquilles d'arachide activées. ....</i>	<i>51</i>
<i>Figure IV-1 : Cinétique d'adsorption de BM sur les coquilles de noix.....</i>	<i>53</i>
<i>Figure IV-2 : Représentation linéaire des modèles cinétiques de pseudo premier et second ordre de l'adsorption de BM sur les coquilles de noix.....</i>	<i>55</i>
<i>Figure IV-3 : Représentation linéaire du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire de l'adsorption de BM sur les coquilles de noix.....</i>	<i>58</i>
<i>Figure IV-4 : Effet de la concentration en coquilles de noix activées sur la décoloration et l'adsorption de BM .....</i>	<i>60</i>
<i>Figure IV-5: Isothermes d'adsorption de BM sur les coquilles de noix brutes et activées.....</i>	<i>61</i>

<i>Figure IV-6 : Représentation linéaire des modèles de Freundlich et Langmuir de l'adsorption de BM sur les coquilles de noix. ....</i>	<i>62</i>
<i>Figure IV-7 : Effet du PH sur l'adsorption du BM sur les coquilles de noix activées (<math>\phi &lt; 0,6</math> mm). ....</i>	<i>64</i>
<i>Figure IV-8 : Cinétique d'adsorption du BM sur les coquilles d'arachide brutes et activées, <math>C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}</math>, <math>V = 20 \text{ ml}</math>, <math>m = 0.2 \text{ g}</math>, <math>T = 19^\circ\text{C}</math>. ....</i>	<i>65</i>
<i>Figure IV-9 : Représentation linéaire des modèles cinétiques de pseudo premier et second ordre de l'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide. ....</i>	<i>67</i>
<i>Figure IV-10 : Représentation linéaire du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire de l'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide ....</i>	<i>69</i>
<i>Figure IV-11 : Effet de la concentration en coquilles d'arachide activées sur l'adsorption de BM. ....</i>	<i>70</i>
<i>Figure IV-12 : Isothermes d'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide brutes et activées. ....</i>	<i>71</i>
<i>Figure IV-13 : Isothermes d'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide activées avec des concentrations initiales élevées (allant jusqu'à <math>850 \text{ mg.L}^{-1}</math>). ....</i>	<i>71</i>
<i>Figure IV-14 : Représentation linéaire des modèles de Freundlich et Langmuir de l'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide. ....</i>	<i>72</i>
<i>Figure IV-15 : Application des modèles de Freundlich et Langmuir de l'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide activées ....</i>	<i>74</i>
<i>Figure IV-16 : Effet du pH sur l'adsorption du BM sur les coquilles d'arachide activées. ....</i>	<i>75</i>

## Liste des abréviations

<b>Liste des abréviations</b>		
<b>BM</b>	Bleu de méthylène.	
<b>μXRF</b>	Microfluorescence à Rayons X .	
<b>IRTF</b>	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.	
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry	
<b>CA</b>	Charbon actif.	
<b>Liste des nomenclatures</b>		
<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>	<b>Unité</b>
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre	mg.L <sup>-1</sup>
<b>C<sub>t</sub></b>	Concentration du soluté en solution au temps t	mg.L <sup>-1</sup>
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentration initiale de soluté	mg.L <sup>-1</sup>
<b>k<sub>L</sub></b>	Constante de Langmuir	L.mg <sup>-1</sup>
<b>k<sub>1</sub></b>	Constante de vitesse d'adsorption de Pseudo premier-ordre	min <sup>-1</sup>
<b>k<sub>2</sub></b>	Constante de vitesse d'adsorption de Pseudo deuxième-ordre	g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
<b>k<sub>f</sub></b>	Constante de Freundlich	-
<b>N</b>	Constantes de Freundlich	-
<b>Q<sub>e</sub></b>	Quantité d'adsorption calculée à l'équilibre	mg.g <sup>-1</sup>
<b>Q<sub>exp</sub></b>	Quantité d'adsorption expérimentale	mg.g <sup>-1</sup>
<b>Q<sub>m</sub></b>	Quantité d'adsorption maximale en monocouche	mg.g <sup>-1</sup>
<b>Q<sub>t</sub></b>	Quantité de soluté adsorbé à un instant t	mg.g <sup>-1</sup>
<b>T</b>	Température	°C

# **Introduction générale**

### Introduction générale

L'Homme est confronté ces derniers siècles à un défi qu'il doit surmonter, il s'agit de satisfaire ses besoins qui sont en accroissement continu sans nuire à lui-même et à l'environnement à court ou à long terme. En effet avec les avancées scientifiques et technologiques, l'industrie a évolué et l'Homme synthétise tout pratiquement, en générant parallèlement dévers déchets parfois toxiques et des sources de pollution qui présente un grand danger pour la santé humaine et l'équilibre des écosystèmes.

L'eau qui symbolise la vie, et qui est impliquée dans tout procédé industriel, est souvent contaminée par des polluants organiques et inorganiques, donc elle doit être traitée avant de la rejeter dans le milieu naturel. Parmi ces polluants, on trouve les colorants qui sont utilisés dans tous les domaines ; l'agro-alimentaire, industrie de papier, bâtiment, industrie automobile et notamment dans l'industrie textile.

L'élimination des colorants peut se faire par différents procédés à savoir la coagulation, floculation, précipitation et filtration sur membranes et l'adsorption, etc...

L'élimination de colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux [1]. Mais, la demande croissante des adsorbants utilisés dans les procédés de traitement a fait que leur coût devient de plus en plus cher ce qui justifie des recherches pour préparer de nouveaux matériaux adsorbants plus économiques [2].

Les coquilles des noix et d'arachides (communément appelés cacahuètes) constituent une source importante de déchets agricoles. En fait, ces sous-produits sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique. Par conséquent, il s'avère important de valoriser de tels déchets. A cet effet, nous nous sommes intéressés à élaborer des adsorbants activés par une voie chimique à partir de coquilles de noix et d'arachides.

Ce travail s'inscrit dans ce cadre, comme une contribution à l'étude de l'élimination d'un colorant, le bleu de méthylène, par adsorption sur des fruits à coques, à savoir : les coquilles de noix ainsi que les coquilles des arachides brutes et activées par voie chimique. L'influence sur la capacité d'adsorption de certains paramètres a été étudiée,

tels que, le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant, le pH, la granulométrie de l'adsorbant, etc.)

Notre travail est structuré en quatre chapitres :

- Le premier chapitre concerne des généralités sur la pollution des eaux, les colorants et leurs structures ainsi que leurs classifications et toxicités.
- Le deuxième chapitre est consacré aux techniques de décoloration et notamment l'adsorption (la technique utilisée dans ce travail).
- Dans le chapitre trois, nous donnons le protocole expérimental concernant la préparation et l'activation des coquilles de noix et d'arachide ainsi que leurs caractérisations par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par microfluorescence à rayon X.
- Le quatrième chapitre concerne l'étude de l'élimination du bleu de méthylène par adsorption sur différents adsorbants préparés : Les coquilles de noix et d'arachide brutes et activées.

Enfin, nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

*Partie 1 :*

*Etude Bibliographique*

## **Chapitre I :**

# **Généralités sur la pollution des eaux et les colorants**

### **I.1. Définition de la pollution**

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques ; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel [3].

### **I.2. Origine de la pollution**

#### **a) La pollution naturelle**

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds. Des irrptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine des pollutions [4].

#### **b) La pollution urbaine**

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les  $\frac{3}{4}$  des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [5].

#### **c) La pollution agricole**

La pollution liée aux activités agricoles a continué de prendre de l'ampleur et elle est devenue une des principales sources de polluants qui affectent la santé des cours d'eau et la santé humaine. À l'origine de la dégradation de la qualité des eaux de surface et des eaux souterraines, on trouve l'utilisation irrationnelle des fertilisants et des pesticides. Cette gestion déficiente des engrais et des pratiques culturales entraîne la migration de plusieurs contaminants, tels que les nitrates, les micro-organismes et les pesticides vers les sources d'eau potable. Les fertilisants, nitrates et phosphates,

concourent à l'eutrophisation (prolifération des algues) des eaux, dont les conséquences économiques (impact sur le tourisme, la pisciculture, la conchyliculture...) s'ajoutent au dommage environnemental et écologique [6].

### **d) La pollution industrielle**

La fabrication des produits industriels génère très souvent des rejets d'eau polluée par les ateliers de production. Ils sont appelés effluents industriels. Ces effluents doivent impérativement être traités car la pollution qu'ils contiennent peut être très concentrée, ou avoir un effet toxique sur les organismes vivants et ainsi nuire au pouvoir d'auto-épuration de l'eau. Ils peuvent aussi induire l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, radioactivité, substances toxiques, etc...) [7].

Les rejets d'eaux chaudes évacués par les systèmes de refroidissements peuvent perturber tout l'écosystème d'une rivière. Parce que les poissons et les plantes demandent une certaine température et un certain niveau d'oxygène pour survivre et c'est pour cette raison que la pollution thermique réduit très sérieusement la diversité de la vie aquatique dans l'eau [8].

### **e) La pollution microbiologique**

La présence de micro-organismes (bactéries, virus et parasites) dans les eaux de consommation est le plus souvent due à une dégradation de la qualité de la ressource en eau, à une mauvaise protection ou un manque d'entretien des ouvrages de captages, à une défaillance du traitement de désinfection ou à une contamination de l'eau lors de son transport ou stockage dans le réseau [9].

## **I.3. Historique des colorants**

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo [10]. Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est

daté de 2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique, il l'appela mauvéine [11,12]. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [10].

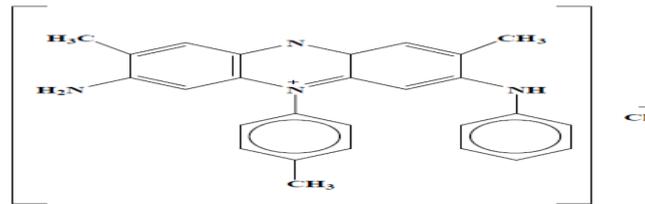


Figure I-1 : Formule chimique de la mauvéine [13].

### I.4. Généralités sur les colorants

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur de textile. L'affinité entre le textile et les colorants varie selon la structure chimique des colorants et le type des fibres sur lesquelles ils sont appliqués [14]. La production mondiale est estimée à 800 000 tonnes/ an, et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 %. Environ 140 000 tonnes/an sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus [15]. Ces colorants sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre des colorants est toxique [14,16].

### I.5. Définition d'un colorant

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires. Ce sont des composés organiques comportant dans leurs molécules trois groupes essentiels : le

chromophore, l'auxochrome et le chromogène [17]. La couleur du colorant fournie par la présence d'un groupe chromophore. Le chromophore est une configuration radicalaire consistant en des doubles liaisons conjuguées contenant Électrons délocalisés. Le Chromogène est la structure aromatique qui contient normalement Benzène, naphthalène ou anthracène. La présence de groupes ionisants connus sous le nom d'auxochromes résulte en une modification beaucoup plus forte de l'absorption maximale du composé et fournit une affinité de liaison [18]. Ces groupes auxochrome permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant [17].

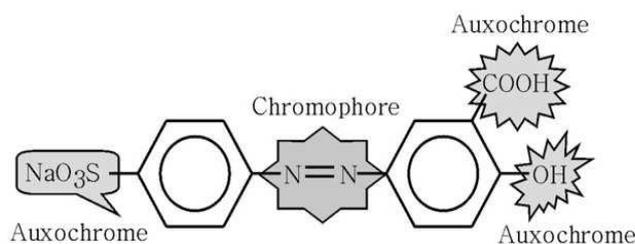


Figure I-2 Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques « Jaune mordant 10 »[15].

Tableau I-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes [15].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes Groupes donneurs d'électrons
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyle (-C=CH <sub>2</sub> ) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

### I.6. Classification des colorants

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats que sont les fibres textiles, le papier, le cuir etc. Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. L'ensemble des chromophores ont en commun la présence au sein de l'édifice moléculaire d'une suite de doubles liaisons conjuguées, parmi lesquelles

figurent le plus souvent des noyaux aromatiques ou pseudo-aromatiques. Les auxochromes, quant à eux, sont des groupements ionisables de types  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ . Ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. C'est ainsi que les auxochromes définissent la classe tinctoriale la présence de groupes aminés caractérise un colorant basique ; celle des groupes sulfoniques caractérise les colorants acides (même en présence de groupes aminés) [19].

### I.6.1. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [20].

a) **Les colorants azoïques :** Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan des applications qui représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes. Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ).

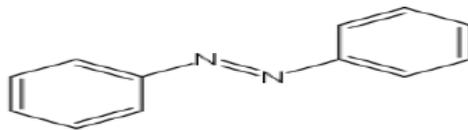


Figure I-3 : Formule chimique de l'azobenzène.

b) **Les colorants anthraquinoniques :** sont les plus importants après les colorants azoïques. Ils représentent 20 à 25 % du marché des colorants textiles. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles.

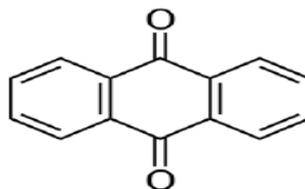


Figure I-4 : Formule chimique de l'anthraquinone.

c) **Les colorants indigoïdes** tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent.

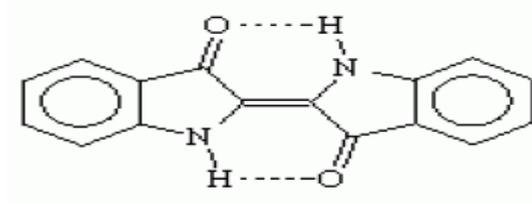


Figure I-5 : Formule chimique de l'Indigo.

d) **Les colorants xanthènes**: ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

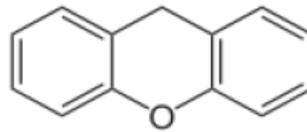


Figure I-6 : Formule chimique de Xanthène.

e) **Colorants phtalocyanines**: ils sont formés à partir de quatre groupements phtalimides et d'un atome de métal.

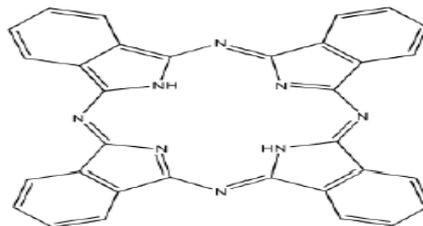


Figure I-7 : Formule chimique Phtalocyanine.

f) **Les colorants nitrés et nitrosés** : ces colorants forment une classe 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 caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho par rapport à un groupement électron donneur (hydroxyle ou groupes aminés). Les colorants nitrosés sont encore

moins nombreux et d'un faible intérêt industriel. Ce sont généralement des complexes métalliques de dérivés nitrosophénols en position ortho.

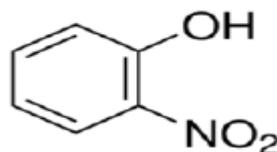


Figure I-8 : Formule chimique du 2-Nitrophénol.

g) **Les colorants triphénylméthanés** : les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.

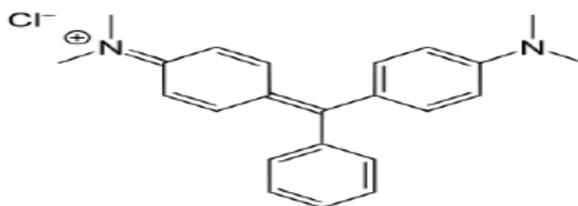


Figure I-9 : Formule chimique du Vert de malachite.

### I.6.2. Classification tinctoriale

Elle représente le classement par domaine d'application. On distingue [21]:

- **les colorants acides ou anioniques** : très solubles dans l'eau, permettant la teinture des fibres animales et de certaines fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide ;
- **les colorants basiques ou cationiques** : reconnus pour leur brillance, présentent une affinité directe pour la laine et la soie. Ils sont aussi utilisables pour les fibres de coton ;
- **les colorants de cuve** : insolubles dans l'eau, avec une bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, soleil), ils sont largement utilisés sur le coton, le lin, les jeans...
- **les colorants à mordant** qui contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel ;
- **les colorants directs** qui contiennent ou sont capables de former des charges électro- statiquement attirées par les charges des fibres ;

- **les colorants réactifs** : leur appellation est liée à la présence d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ils sont utilisables sur le coton, la laine et les polyamides
- **les colorants développés** utilisés le plus souvent sur les fibres cellulosiques ;
- **les colorants dispersés ou plastosolubles**, très peu solubles dans l'eau. Ils sont utilisés dans la plupart des teintures de fibres manufacturées principalement avec le polyester.
- **les colorants au soufre** généralement employés sur des fibres en coton pour obtenir des teintes foncées économiques, résistantes au lavage et à la lumière.

### I.6.3. Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique largement utilisé dans la teinture du coton, du bois, de la soie et du papier, etc. C'est l'un des colorants synthétiques qui peuvent affecter négativement la photosynthèse [22], c'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Elle est choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux. C'est une molécule qui est utilisée aussi pour tester le pouvoir adsorbants des solides [23]. Elle est utilisée sans aucune purification préalable. Les solutions sont préparées en dissolvant les quantités du colorant dans de l'eau distillé [1].

Le bleu de méthylène industriel est un colorant qui peut contenir des métaux lourds (zinc). Ce colorant peut-être responsable de brûlures oculaires. L'inhalation de ce composé peut entraîner des nausées, des vomissements, de la transpiration et des sueurs froides et abondantes [21].

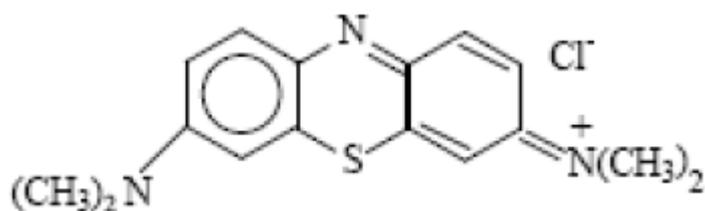


Figure I-10: Structure chimique du bleu de méthylène.

Les caractéristiques du bleu de méthylène utilisé sont les suivantes :

Tableau I-2 : Propriétés de Bleu de Méthylène [18].

Noms chimiques	3,7- bis-(diméthylamino) phenazathionium ; Chlorhydrate de tétraméthylthionine
Formule chimique	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl
Poids moléculaire	319,85 g / mol
Point de fusion	100 - 110 ° C
Type de teinture	Bleu de base
Point d'ébullition	Se décompose
$\lambda$ max	660nm

### I.7. Les conséquences de la pollution de l'industrie textiles

#### I.7.1. Les dangers évidents

**1. Eutrophisation :** Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole 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 et des eaux stagnantes.

**2. Sous-oxygénation :** Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [24] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

**3. Couleur, turbidité, odeur :** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. [25] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g.L<sup>-1</sup>. 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.

### I.7.2. Les dangers à long terme

**1. La persistance** : les colorants organiques synthétiques sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle [26]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques ;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants ;
- Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants tels que les groupements alkyles.

**2. Bio-accumulation** : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance telle qu'un colorant, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

**3. Sous-produits de chloration (SPD)** : Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalogénométhane (THM) dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de  $\text{mg.L}^{-1}$ . Les SPD sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [27].

### I.8. Nécessité de traiter les effluents textiles

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau I-3). Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau I-3 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [28].

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80-93	Laine,nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Directs	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

### I.8. Méthodes de traitement

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités importantes de 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 [11]. Différents méthodes conventionnelles ont été utilisées pour éliminer les polluants à partir des eaux, les méthodes les plus populaires sont faites par la voie chimique, physicochimique ou biologique, tel que, la coagulation, floculation, filtration sur membranes et l'adsorption qui est le procédé de traitement le plus efficace [29].

#### I.8.1. Traitement biologique

Les procédés biologiques se divisent en deux modes: les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

##### a) Traitement aérobie :

Les polluants sont décomposés dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur ; une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation [30].

### b) **Traitement anaérobie :**

Ce mode de traitement utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Ce mode présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés en matière organique caractérisés par une DCO relativement élevée. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale. Donc la biodégradation ne permet pas une élimination satisfaisante des colorants textiles à cause de la présence des noyaux aromatiques dans leurs molécules. Venceslau et al [11] ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %.

### **I.8.2. Traitement physico-chimique**

#### a) **Coagulation-floculation**

La coagulation-floculation est une opération par lesquels des particules colloïdales ou des solides en suspension fines sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs ainsi formés seront décantés et filtrés. C'est donc un procédé de clarification qu'on peut optimiser en jouant sur les conditions principales du liquide (pH, force ionique, nature des ions, température, . . etc.) ou sur les particules à séparer (nature, taille, charges de surface, . . . etc.), sur le type et le dosage du coagulant, sur le temps de floculation, sur l'énergie du mélange et sur la géométrie du réacteur [31]. Par ailleurs, la coagulation-floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [11].

### **I.8.3. Traitement chimique**

Les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques. Parmi les méthodes de traitement chimique, les procédés d'oxydation avancée (AOP) restent les plus fréquemment utilisés [15].

### a) Procédés d'oxydation Avancée :

Les procédés d'oxydation avancée demandent souvent un investissement et des coûts opérationnels plus élevés qu'un traitement biologique. Donc elles sont particulièrement appropriées pour le traitement des effluents contenant des composés réfractaires, toxiques ou non-biodégradables [32]. Ces procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles HO\* qui possèdent un pouvoir oxydant supérieure à celui des oxydants traditionnels, tels que Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub> ou O<sub>3</sub>. Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques [33].

Tableau I-4 Classification des procédés d'oxydations avancées [33].

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>3+</sup>	Fenton
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup> (Fe <sup>3+</sup> ) UV	Photo-fenton (photo catalyse homogène)
TiO <sub>2</sub> /UV	Photocatalyse hétérogène
O <sub>3</sub> / UV	Oxydation UV
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV	Photochimie assistée
Nouvelles technologies Electrochimie	irradiation sous vide et sonochimie (ultrasons)

### I.8.4. Traitement physique

#### a) Filtration sur membrane

La filtration membranaire est une technique de filtration poussée qui se divise en quatre types : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse.

Elle permet de séparer l'eau des substances solubles, telles que les huiles, les substances organiques (colorant) et les matières en suspension. Le principe de ce procédé consiste à faire passer l'eau à traiter tangentiellement à travers une membrane. L'eau pure « le Filtrat » passe à travers la membrane alors que les impuretés sont emportées avec le courant et s'accumulent dans l'eau, ce qui donne « le concentrât ».

La nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques et l'osmose inverse reste la plus répandue. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une « membrane écran ». L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Ces procédés, limités dans leurs applications, nécessitent des

investissements importants et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel [15].

## **Chapitre II :**

### **Généralités sur L'adsorption**

### II.1. Définition

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce phénomène dépend à la fois de cette surface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [10]. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [32].

#### II.1.1. Adsorption chimique (ou chimisorption )

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal.mol<sup>-1</sup> contre quelques Kcal.mol<sup>-1</sup>) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [34].

#### II.1.2. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal.mol<sup>-1</sup>. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou VAN DER WAALS [35].

Tableau II-1 : Comparaison des deux types d'adsorption [36].

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liaisons	van der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 Kcal.mol <sup>-1</sup>	>10 Kcal.mol <sup>-1</sup>
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation des couches	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

### II.2. Applications

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [37].

### II.3. Mécanismes de transport

La cinétique d'adsorption globale dans les adsorbants agglomérés ayant une structure à double porosité peut être limitée par les quatre étapes suivantes [38]

**-Transfert de matière externe (résistance de surface)** : les molécules doivent traverser les couches limites autour des grains adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques.

**-Transfert de matière interne (macroporeux)** : les molécules diffusent de la surface des grains vers le centre à travers les macros pores formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide. Les transferts de matière macroporeux ont lieu à l'échelle macroscopique d'un grain d'adsorbant. Pour un système liquide, quand la taille des molécules est très faible par rapport à celle des pores, la limitation cinétique provient essentiellement de la diffusion moléculaire.

**-Transfert de matière interne (microporeux)** : les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre les sites d'adsorption).

**-Cinétique d'adsorption intrinsèque** : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. La cinétique d'adsorption intrinsèque est très rapide pour les systèmes d'adsorption physique, et par conséquent, il est généralement bien admis que la cinétique d'adsorption globale est uniquement limitée par les processus de transport.

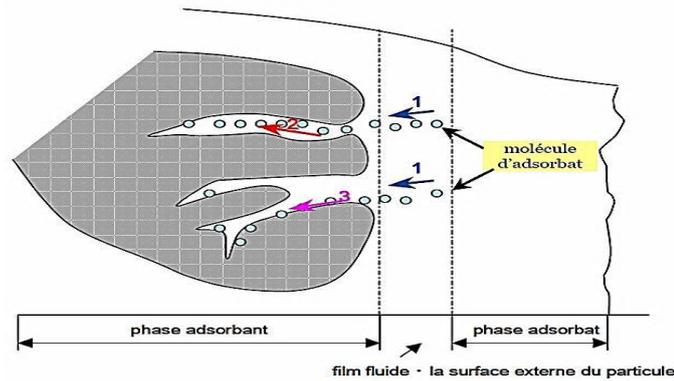


Figure II-1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain

*diffusion externe ; 2. diffusion interne (dans les pores); 3. diffusion de surface [36].*

### II.4. Adsorbants

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes:

Une haute capacité d'adsorption, une grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration, une sélectivité élevée, l'aptitude à être facilement régénérés et un prix peu élevé.

Les capacités d'adsorption particulièrement élevées des adsorbants sont en partie liées leur structure poreuse très développée et à leur grande surface spécifique [39].

#### II.4.1. La porosité

Les CA sont des matériaux très poreux pouvant posséder trois types de pores selon leur dimension. La gamme de porosité est usuellement décrite selon les définitions de l'IUPAC par trois domaines distincts selon la largeur des pores. Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores (de diamètre  $\varnothing_p < 2$  nm) déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (Figure). Les macropores ( $\varnothing_p > 50$  nm) et les méso pores ( $2 < \varnothing_p < 50$  nm) constituent les voies de passage vers les micropores.

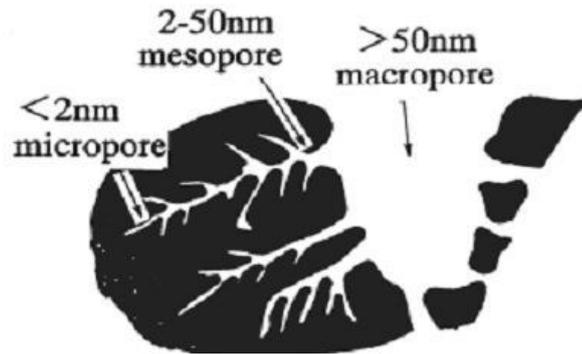


Figure II-2 : Structure poreuse du charbon actif.

### II.4.2. Surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbât donné ; la molécule adsorbée doit la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [31].

### Activation chimique de l'adsorbant par KOH

Le choix de l'agent activant est bien souvent dicté par la nature des matériaux précurseurs (pour un précurseur donné certains agents activant sont mieux adaptés) et par les propriétés requises par le produit final. Tseng et al. [40] ont montré que l'activation par KOH est plus efficace que par les agents classiques  $H_3PO_4$  et  $ZnCl_2$ .

Cependant, Macia-Agullo et al. [41] ont montré que dans le cas d'une activation chimique effectuée avec les hydroxydes alcalins, les agents chimiques pénètrent facilement à l'intérieur des fibres de carbone. Tandis que Raymundo-Pinero et al. [42] affirment que cette intercalation contribue au développement de la porosité. C'est pourquoi dans notre cas, nous avons utilisé l'hydroxyde de potassium (KOH) comme agent activant.

### II.5. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont voici les principaux et qui sont :

1. **pH** : D'après la règle de Traube, l'optimisation des paramètres analytiques et particulièrement le pH augmente le rendement d'adsorption des polluants contenus dans les solutions aqueuses [16].

## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption.

- Température** : l'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température.
- Concentration** : l'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement.
- Polarité** : Pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires.
- Dimensions des pores** : Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbât, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [31].
- Surface spécifique** : Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbable est importante [43].
- La nature de l'adsorbât**: D'après la règle de Lundenius « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » [16].

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

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (Partition Constante). La figure II-3, illustre la forme de chaque type d'isotherme d'après la classification de Giles et al. [39].

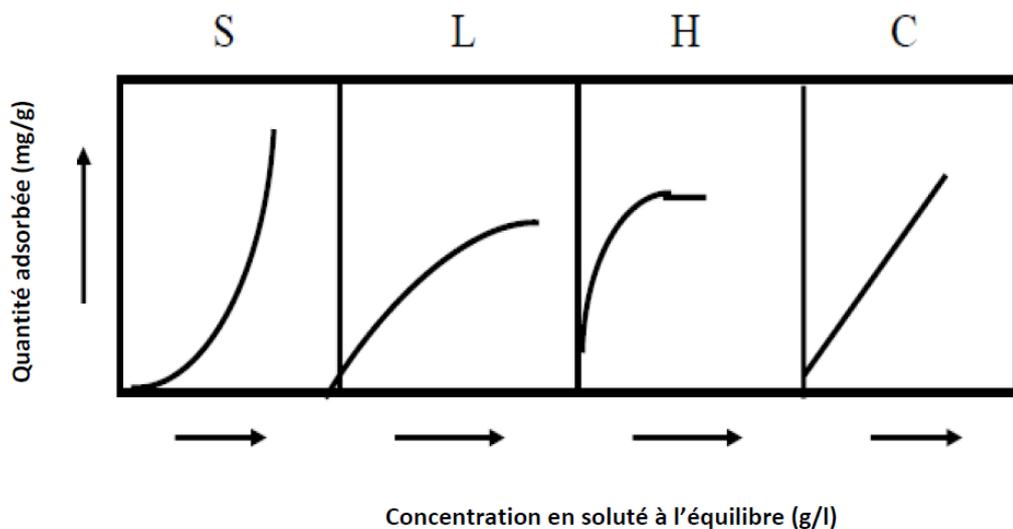


Figure II-3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [39].

### Les isothermes de 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. 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 de 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.

### Les isothermes de classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure 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 quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

### Les isothermes de 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.

### Les isothermes de 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.

### II.7. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

#### II.7.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir

Le modèle de Langmuir a été développé sur la base de l'hypothèse de la formation d'une monocouche de l'espèce adsorbée sur la surface de l'adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins [44]. L'étude de l'isotherme de Langmuir est essentielle pour évaluer l'efficacité d'adsorption de l'adsorbant. Cette étude est également utile pour optimiser les conditions de fonctionnement pour une adsorption efficace [18]. Le modèle de Langmuir est défini par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + C_e \frac{1}{Q_m} \quad (\text{II.7-1})$$

Avec :

$Q_e$ : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'adsorption),  $Q_m$ : quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant et qui correspond à la formation d'une monocouche,  $C_e$ : concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre,  $K_L$ : constante d'équilibre de Langmuir dépendant de la température et du couple adsorbant-adsorbat.

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé,  $R_L$  défini par [44].

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (\text{II.7-2})$$

Où :

$C_0$ : la concentration initiale de l'adsorbat.

Si  $R_L = 0$  l'isotherme est irréversible ; si  $(0 < R_L < 1)$  alors elle est favorable, si  $(R_L = 1)$  elle est linéaire et si  $(R_L > 1)$  elle est défavorable.

### II.7.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich

L'isotherme de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène. Elle peut s'exprimer par la relation suivante:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n} \quad (\text{II.7-3})$$

Avec

**Q<sub>e</sub>** : La quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>),

**C<sub>e</sub>** : La concentration du soluté à l'équilibre (mol.L<sup>-1</sup>).

**K<sub>F</sub>** et **n** sont les constantes caractéristiques d'un adsorbant donné pour un soluté donné.

La valeur de 1/n donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbât. Une valeur de 1/n comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable [22].

Si n = 1 adsorption linéaire « la partition entre les deux phases est Indépendamment de la concentration », si n < 1 adsorption chimique et si n > 1 adsorption physique est favorable [45].

### II.8. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [1,2].

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} \times V \quad (\text{II.8-1})$$

Sachant que :

**Q<sub>ads</sub>** : Capacité d'adsorption du support (mg.g<sup>-1</sup>).

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du substrat à t = 0 en (mg.L<sup>-1</sup>)

**C<sub>eq</sub>** : Concentration du substrat à l'instant t du processus d'adsorption en (mg.L<sup>-1</sup>)

**V** : Volume de la solution (litre) et **m** : Masse du support (g).

## II-9. Modélisation de la cinétique d'adsorption

### 1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  et la quantité  $Q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [46]. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{II.9-1})$$

**Q<sub>e</sub>**: Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg/g), **t** : Temps de contact (min), **k<sub>1</sub>**: Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min<sup>-1</sup>)

L'intégration de l'équation donne :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (\text{II.9-2})$$

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption [46].

### 2. Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [18, 20].

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.9-3})$$

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{II.9-4})$$

**k<sub>2</sub>**: Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g.mol<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

**Q<sub>e</sub>** : Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg.g<sup>-1</sup>).

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption) [46].

### 3. Modèle de la cinétique de la diffusion intra-particulaire

Selon Webber et Morris, l'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée par :

$$Q_t = K_i \cdot t^{1/2} + C \quad (11.9-5)$$

Où **K<sub>i</sub>** est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire. La valeur de l'ordonnée à l'origine **C**, fournit une indication sur l'épaisseur de la couche limite [22].

*Partie 2 :*

*Etude expérimentale*

## **Chapitre III :**

### **Préparation, activation chimique et caractérisation des coquilles de noix et d'arachide**

### Introduction

Nous nous sommes intéressés dans ce travail, à l'évaluation des capacités d'adsorption des coquilles de noix et d'arachide. Avant l'étude de l'élimination du bleu de méthylène sur ces bio-adsorbants, une activation chimique a été réalisée.

L'objectif de ce chapitre est de décrire en première partie le protocole expérimental concernant la préparation et l'activation chimique par l'hydroxyde de sodium des coquilles de noix et d'arachide. Dans une deuxième partie, la caractérisation des adsorbants a été réalisée par deux techniques : La microfluorescence à rayons X ( $\mu$ XRF) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT).

### III.1. Préparation et activation des adsorbants par KOH

Les coquilles de noix et d'arachide utilisées dans ce travail sont de provenance locale de la région de Oued Souf (Sud d'Algérie). Il s'agit de préparer des adsorbants de deux déchets différents ; les coquilles de noix et d'arachides (cacahuètes). La préparation a été faite selon le protocole expérimental suivant :

- Les fruits ont été séparés manuellement des coquilles.
- Les coquilles de noix et d'arachide ont été broyées à l'aide d'un broyeur à café.
- Les particules obtenues ont été ensuite rincées avec l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une eau claire afin d'éliminer les couleurs marron et blanche verdâtre que contiennent les coquilles de noix et d'arachide respectivement, permettant aussi de se débarrasser de la poussière résultante du broyage.
- Après rinçage, les particules ont été séchées dans l'étuve à 105 °C pendant 24 heures.
- Des tamisages ont été effectués pour séparer les différentes granulométries.

Une partie des adsorbants préparés ont subi une activation chimique par KOH, l'activation a été faite comme suit :

- Chaque adsorbant (type et granulométrie) a été imprégné dans une solution de KOH 0.1 N à raison de 1g dans 10 ml pendant 2 heures sous agitation magnétique à température ambiante (19°C).
- Après filtration, un rinçage à l'eau distillée a été fait jusqu'à l'obtention d'une eau de pH neutre.
- Les adsorbants ont été mis dans l'étuve à 105 °C pendant environ 24 heures ; le temps de séchage totale.

- Enfin, les adsorbants sont conservés à l'abri de l'humidité en attendant leur étude.

Les adsorbants retenus pour la suite de notre étude sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau III-1 : Les adsorbants étudiés dans ce travail.

Coquilles de noix	Coquilles d'arachide
Brutes de diamètre inférieur à 0,6 mm	Brutes de diamètre inférieur à 0,6 mm
Activées de diamètre inférieur à 0,6 mm	Activées de diamètre inférieur à 0,6 mm.
Activées de diamètre entre 0,6 et 1 mm	

### III.2. Caractérisation des adsorbants

La détermination de la composition chimique d'un matériau adsorbant et sa caractérisation physico-chimique par différentes techniques d'analyses peuvent contribuer à l'interprétation des différents phénomènes intervenant dans le processus d'adsorption et particulièrement à la compréhension du mécanisme d'adsorption du colorant (dans notre cas le bleu de méthylène) par cet adsorbant.

#### III.2.1. Taux d'humidité

Une masse  $m_1$  de chaque adsorbant a été séchée à l'étuve à une température de 105 °C jusqu'à une masse constant  $m_2$ . Le taux d'humidité est calculé par la formule suivante :

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

Tableau III-2 : Taux d'humidité des coquilles de noix et d'arachide.

L'adsorbant	Coquilles de noix	Coquilles d'arachide
Taux d'humidité (%)	11,96	3,6

#### III.2.2. Analyse par microfluorescence à rayons X

La micro fluorescence à rayons X ( $\mu$ FRX) est une technique d'analyse élémentaire non destructive, qualitative et quantitative et destinée pour tout échantillon (solide, liquide ou gazeux). Sous l'effet de rayons X, l'échantillon entre en résonance et émet un rayonnement qui lui est propre. Les pics obtenus sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon et leur hauteur permet de déterminer la quantité de ces éléments.

Le dispositif  $\mu$ FRX utilisé dans ce travail est doté d'une source de rayons X en rhodium. Les analyses ont été réalisées sous les conditions opératoires suivantes : tension de 30 kV, courant de 0.02 à 1.00 mA avec un incrément minimal de 0.02 mA, radiation de type  $\text{CuK}\alpha$  et enfin, vitesse de balayage égale à  $\theta = 1^\circ/\text{s}$ .

Les résultats de l'analyse  $\mu$ FRX des coquilles de noix et des coquilles d'arachide activées sont donnés sur les figures III :2 et III :4 :

#### ❖ Coquilles de noix



Figure III-1 : Micrographie ( $\mu$ FRX) des coquilles de noix.

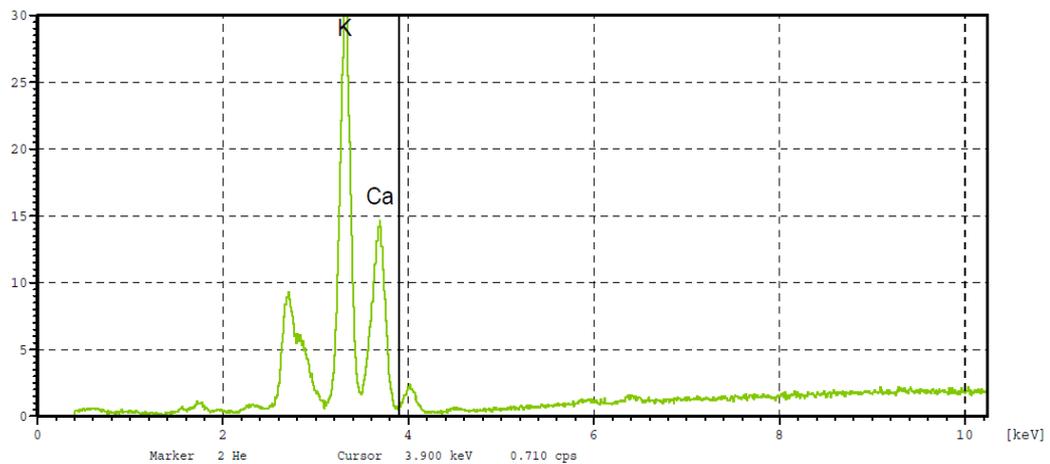


Figure III-2 : Microfluorescence à rayons X des coquilles de noix activées.

Elément	Masse (%)	Atomique (%)
<b>K</b>	53,22	53,84
<b>Ca</b>	46,78	46,16

❖ Coquilles d'arachide



Figure III-3 : Micrographie ( $\mu$ FRX) des coquilles d'arachide.

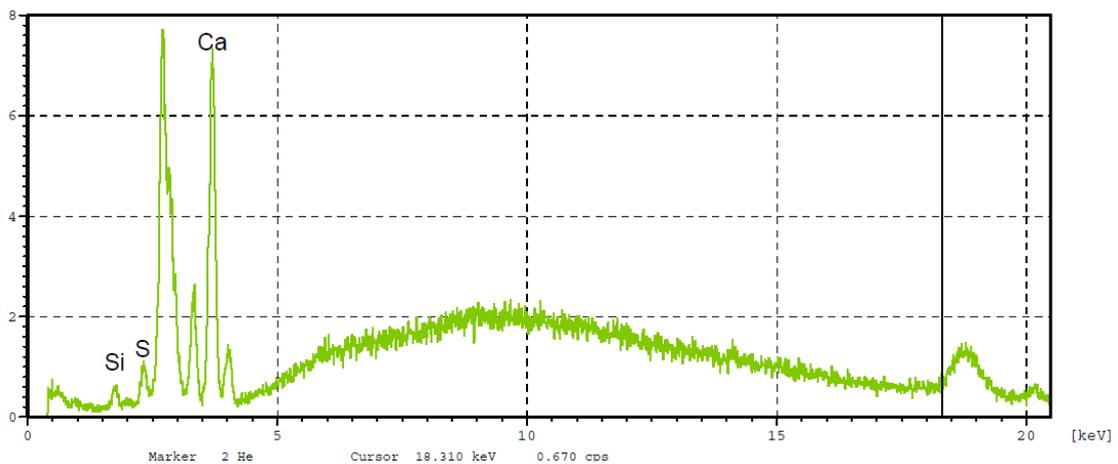


Figure III-4 : Microfluorescence à rayons X des coquilles d'arachide activées.

Elément	Masse (%)	Atomique (%)
Si	15,15	20,04
S	5,52	6,40
Ca	79,33	73,56

- Les micrographies  $\mu$ FRX montrent une granulométrie hétérogène pour les deux adsorbants.
- Pour les coquilles de noix, l'analyse  $\mu$ FRX donne 53,22 % en masse de l'élément Potassium et 46,78 % de l'élément Calcium (figure III-1).
- Pour les coquilles d'arachides, l'analyse  $\mu$ FRX donne 79,33 % en masse de l'élément Calcium, 15,15 % en Silicium et 5,52 % en élément soufre (figure III-2).

Il est à noter que, les pics non identifiés sur les deux figures sont des pics caractéristiques du rhodium (source de rayons X).

L'identification de quelques éléments seulement dans les deux adsorbants est due à la limite analytique de l'analyse micro XRF, qui se résume à son incapacité à détecter les éléments légers (faible numéro atomique Z) : les mesures de l'hydrogène, du Lithium, et du Béryllium sont impossibles, celle du Bore, du Carbone, de l'Azote, de l'Oxygène et du Fluore sont très délicates.

### III.2.3. Analyse par IR-TF

le protocole expérimental d'analyse IR-TF de nos adsorbants est le suivant :

Une quantité de 0,1 mg d'échantillon de chaque adsorbant à analyser est soigneusement broyée dans un mortier avec 200 mg de bromure de potassium (KBr). Le mélange est mis sous forme d'une pastille conditionnée à une pression de 40 kN, sous vide, à l'aide d'une presse hydraulique. Le domaine d'analyse est entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , avec 64 scans et une résolution de 0.4  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous avons analysé par IR-FT les deux adsorbants : Le spectre IR-TF des coquilles de noix activées est donné sur la figure III :5. Le spectre concernant les coquilles d'arachide activées est donné sur la figure III :6.

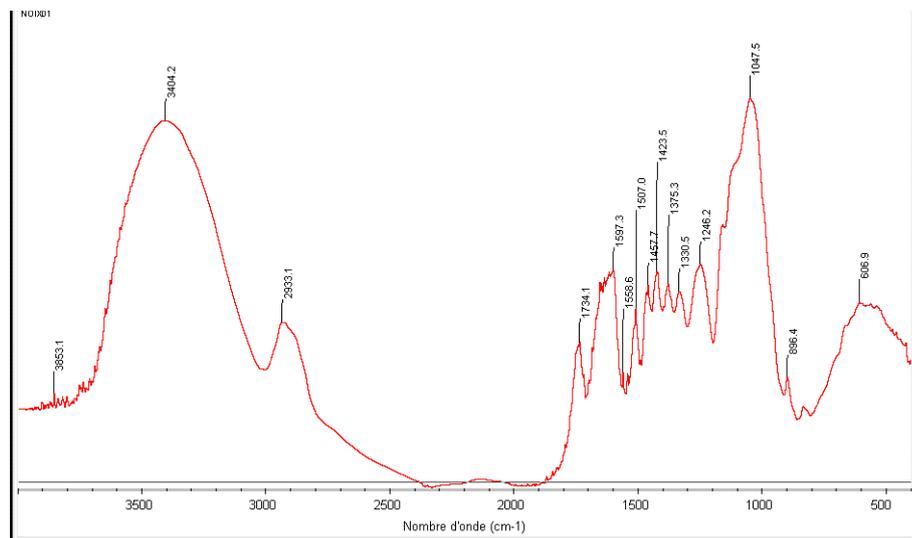


Figure III-5: Spectre IR-TF des coquilles de noix activées.

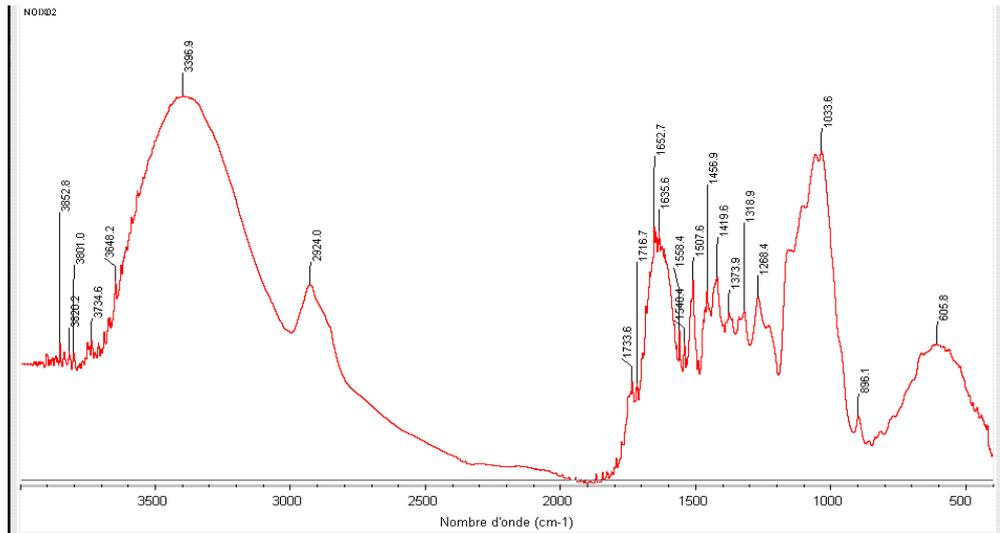


Figure III-6 : Spectre IR-TF des coquilles d'arachide activées.

- Les spectres illustrés sur la figure III-3 et la figure III-4 ont la même allure.
- Les deux spectres révèlent la présence d'une large bande vers  $3404\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison OH (OH alcooliques, phénoliques et carboxyliques). Le groupement OH n'est pas libre mais entre dans différents modes de liaisons hydrogènes.
- La bande qui apparaît entre  $2930\text{ cm}^{-1}$  et  $2940\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison C-H de la cellulose.
- L'absorption à  $2933,1\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration du groupement O-CH<sub>3</sub>.
- L'absorption à  $1597,3\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration de la liaison C=C du cycle aromatique avec présence d'une liaison éthylique.
- L'absence de bandes dans la région  $2600\text{ cm}^{-1}$  indique l'absence de thiol (S-H).

## **Chapitre IV: Résultats et Discussion**

**Etude de l'Élimination du bleu de méthylène par adsorption  
sur des coquilles de noix et d'arachide brutes et activées par  
voie chimique**

## Introduction

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. La partie expérimentale réalisée se divise en deux parties :

- La première partie concerne l'étude de l'élimination du bleu de méthylène sur trois adsorbants : coquilles de noix brutes ( $\phi < 0,6$  mm) et activées avec deux granulométries ( $\phi < 0,6$  mm et  $0,6 \text{ mm} < \phi < 1 \text{ mm}$ ).
- La deuxième partie concerne l'étude de l'élimination du bleu de méthylène sur deux adsorbants : coquilles d'arachide brutes et activées ( $\phi < 0,6$  mm).

Pour chaque adsorbant étudié, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption, entre autres, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

### IV.1. Etude de l'adsorption du BM sur les coquilles de noix

#### IV.1.1. Cinétique d'adsorption

##### IV.1.1.a. Temps de contact

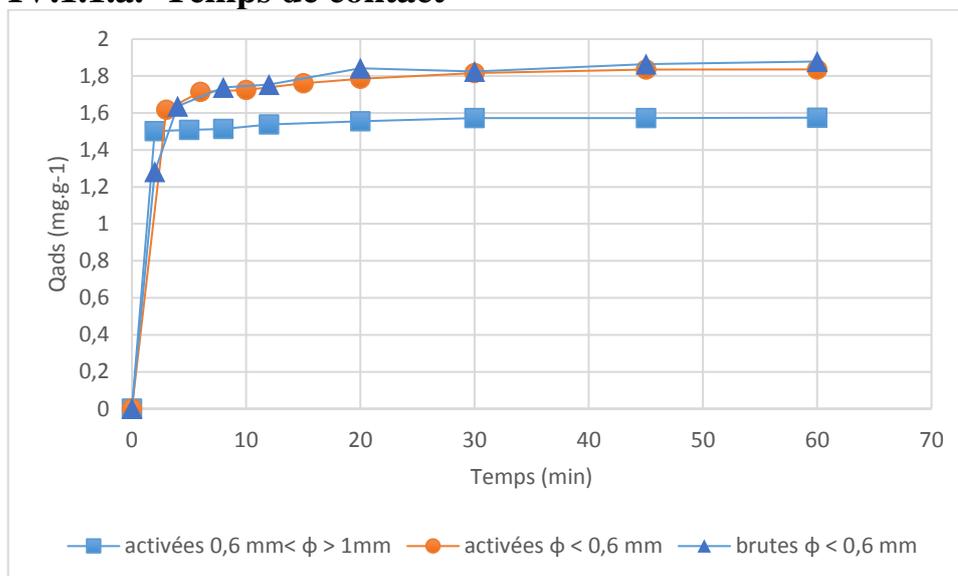


Figure IV-1 : Cinétique d'adsorption de BM sur les coquilles de noix brutes et activées ( $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $V = 20 \text{ ml}$ ,  $m = 0,2 \text{ g}$ ,  $T = 19^\circ \text{C}$ ).

La figure IV :1 représente l'évolution, en fonction du temps de contact, de la quantité du BM adsorbée sur les coquilles de noix brutes et activées de granulométrie différente. Les trois cinétiques d'adsorption présentent la même allure caractérisée par deux phases :

- La première phase consiste en une adsorption très rapide constatée pendant les cinq premières minutes. Cette phase correspond à un transfert du BM de la phase

liquide à la surface de nos adsorbants. Elle peut être interprétée par le fait que, le nombre des sites actifs disponibles est beaucoup plus important au début de l'adsorption, qu'après un certain temps.

- La deuxième phase, s'étale de la fin de la première phase jusqu'à l'équilibre, elle correspond à une adsorption lente, il s'agit de l'établissement de l'équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption, qui est atteint au bout de 30 minutes.
- Malgré les mêmes conditions opératoires, on remarque que, la quantité de BM adsorbée à l'équilibre sur les adsorbants étudiés est différente, comme le montre le tableau suivant :

Tableau IV-1 : Temps d'équilibre et Taux de décoloration sur les coquilles de noix.

	Temps d'équilibre (min)	BM adsorbé à l'équilibre (mg.g <sup>-1</sup> )	Décoloration (%)
Noix brutes ( $\phi < 0,6$ mm)	30	1,83	91,3
Noix activées ( $\phi < 0,6$ mm)	30	1,82	90,8
Noix activées ( $0,6$ mm $< \phi < 1$ mm)	30	1,57	78,7

D'après les résultats obtenus, on peut avancer les constatations suivantes :

- **30 minutes** de contact sont suffisantes pour atteindre l'équilibre.
- La décoloration est favorisée par une granulométrie fine (une surface externe importante).
- L'activation par une solution de KOH 0,1 N, n'a pas d'influence sur la cinétique d'adsorption (pour la même granulométrie  $\phi < 0,6$  mm, on remarque une superposition des deux cinétiques des adsorbants brutes et activées).

#### IV.1.1.b. Modélisation

Pour mieux comprendre les cinétiques d'adsorption de BM sur les adsorbants à base de coquilles de noix, une modélisation des cinétiques est indispensable. Et ceci, en appliquant les modèles de pseudo premier et second ordre ainsi que le modèle de diffusion intra-particulaire.

- **Ordre des cinétiques**

La modélisation des résultats expérimentaux des cinétiques d'adsorption par les modèles de pseudo premier et second ordre a été réalisée.

L'évolution des  $\log(Q_e - Q_t) = f(t)$  et  $\frac{t}{Q_t} = f(t)$  sont présentées sur la figure IV :2.

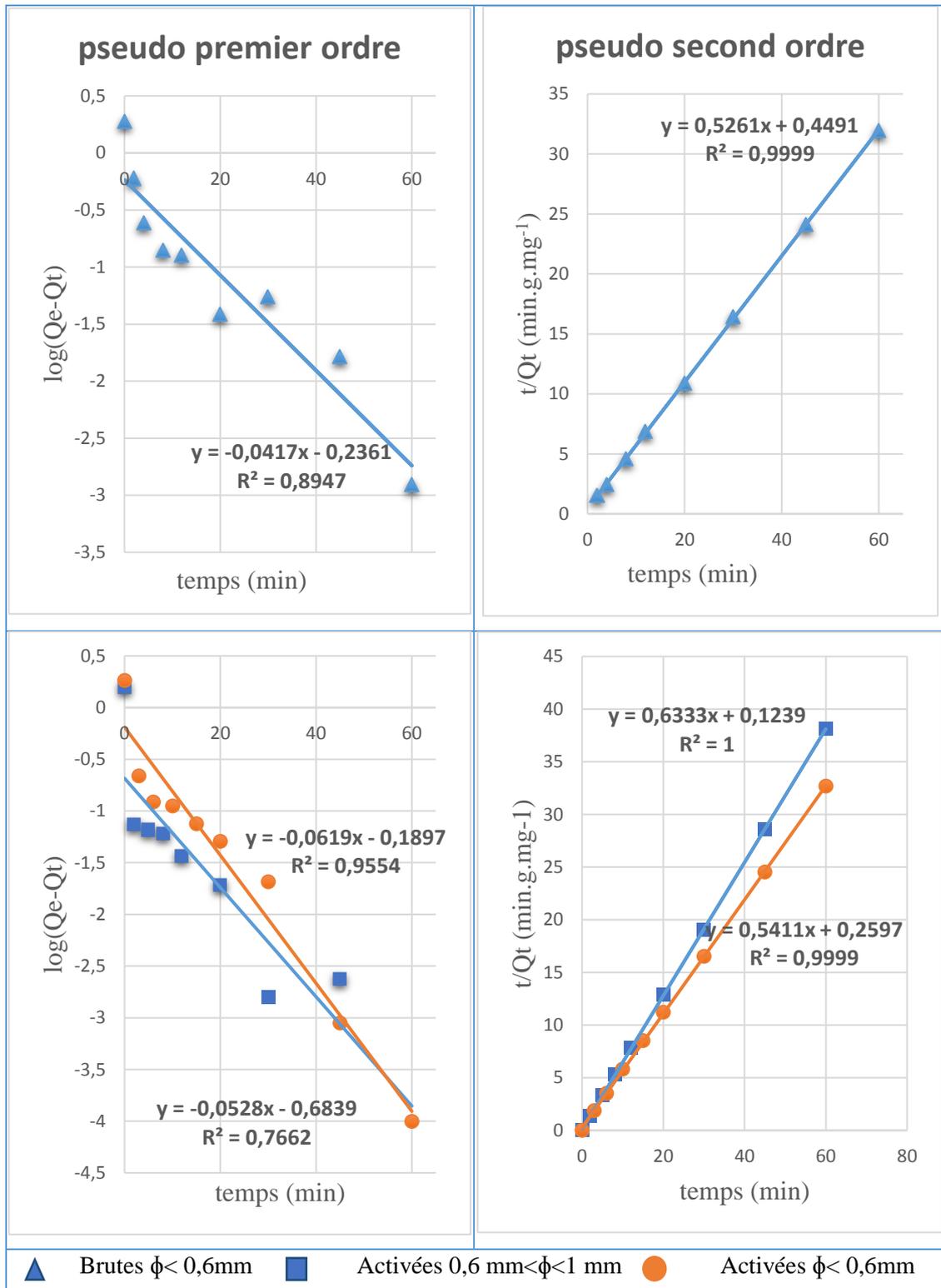


Figure IV-2 : Représentation linéaire des modèles cinétiques de pseudo premier et second ordre de l'adsorption du BM sur les coquilles de noix.

Les paramètres obtenus à l'aide des deux modèles et les coefficients de détermination sont regroupés dans le Tableau 2.

*Tableau IV-2 : Paramètres des modèles de pseudo premier ordre et second ordre issus de la modélisation de la cinétique d'adsorption du BM sur les coquilles de noix.*

Cinétique	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre			
	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
<b>Noix Brutes</b> φ < 0,6mm	0,8552	0,58	0,073	0,9999	1,83	1,90	0,686
<b>Noix Activées</b> φ < 0,6mm	0,9554	0,64	0,147	0,9999	1,82	1,85	1,128
<b>Noix Activées</b> 0,6 < φ < 1 mm	0,7662	0,21	0,122	1	1,57	1,58	3,237

- Les coefficients de détermination du modèle pseudo premier ordre sont mauvais (R<sup>2</sup> 0,8552, 0,9554 et 0,7662) et les valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont très inférieures aux valeurs expérimentales, ce qui montre que, le modèle de pseudo premier ordre n'est pas applicable pour la description de l'adsorption de BM sur les coquilles de noix.
- Pour le modèle de pseudo second ordre, les coefficients de détermination sont bons (R<sup>2</sup> ≥ 0,9999), montrant que la linéarisation est meilleure, et les capacités d'adsorption obtenues théoriquement sont très proches des valeurs expérimentales, ce qui indique que, le modèle de pseudo second ordre décrit la cinétique d'adsorption de BM sur les coquilles de noix.
- Nous avons appliqué les deux modèles aux résultats expérimentaux en utilisant les paramètres déterminés de la linéarisation (figure 1 annexe ii), et effectivement le modèle de pseudo second ordre décrit parfaitement les résultats expérimentaux.
- **Les cinétiques d'adsorption de BM sur les coquilles de noix sont de pseudo second ordre.**

▪ **Mécanismes de transport (modèle de la diffusion intra-particulaire de WEBER et MORRIS)**

Comme indiqué dans le chapitre II, la cinétique d'adsorption peut être limitée par les quatre étapes suivantes :

- Transfert de matière externe (résistance de surface).
- Transfert de matière interne (macroporeux).
- Transfert de matière interne (microporeux).
- Cinétique d'adsorption intrinsèque.

Dans notre cas l'adsorption est très rapide durant les premières minutes de contact, c'est l'étape qui correspond au transfert externe, donc ce n'est pas le transfert externe qui limite la cinétique d'adsorption du BM.

Pour avoir une idée sur la contribution du transport interne (macroporeux et mésoporeux seulement, car la molécule de BM est trop volumineuse pour passer dans les micropores) dans le processus d'adsorption de BM sur les coquilles de noix, nous avons appliqué l'équation de Weber et Morris, aux données expérimentales, en portant la quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps.

La linéarisation des trois cinétiques est présentée sur la figure IV :3 et les différents paramètres de WEBER et MORRIS sont résumés dans le tableau 3.

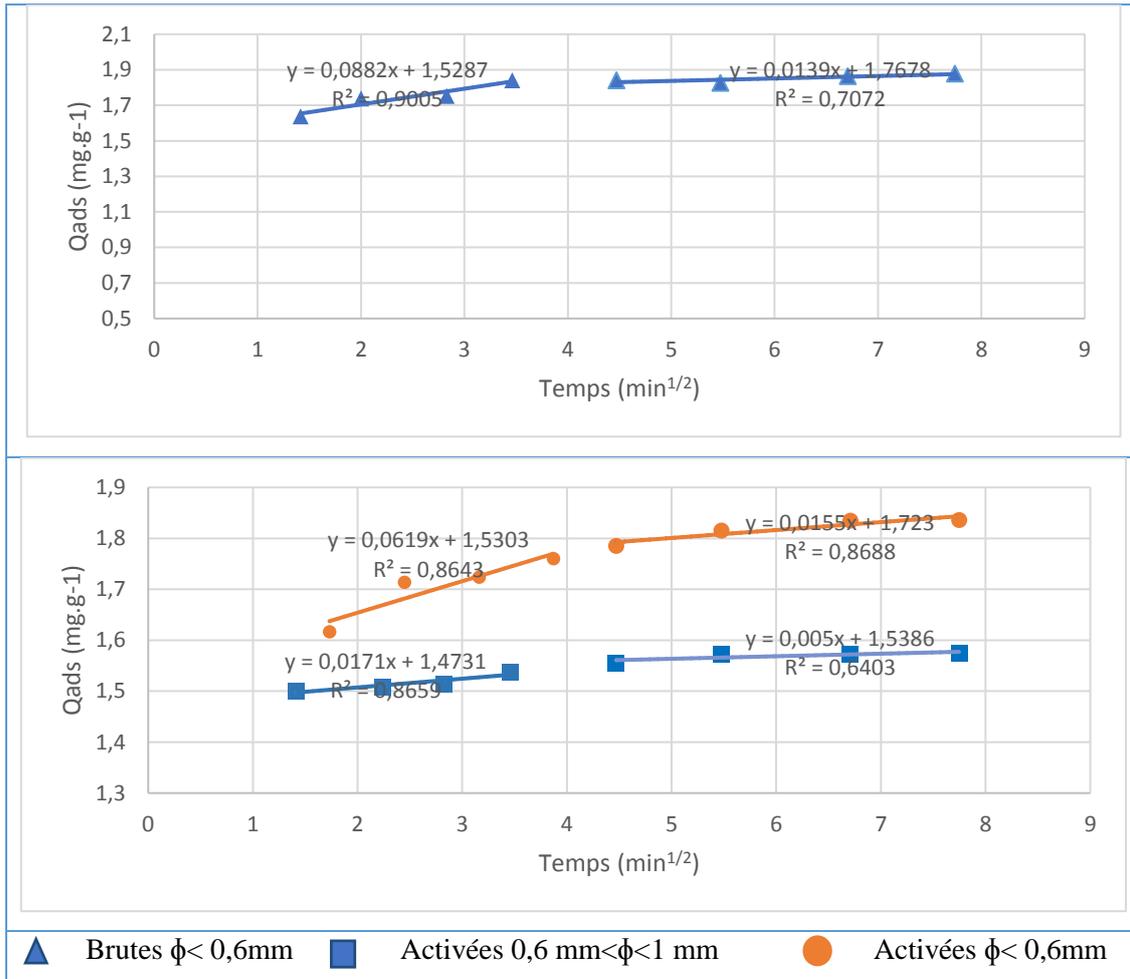


Figure IV-3 : Représentation linéaire du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire de l'adsorption du BM sur les coquilles de noix.

Tableau IV-3 : Paramètres de Weber et Morris de l'adsorption de BM sur les coquilles de noix.

		$R^2$	$Ki(mg.g^{-1}.min^{-0.5})$	$Cd(mg.g^{-1})$
<b>Noix Brutes</b> $\phi < 0,6 mm$	1 <sup>er</sup> linéarité	0,9005	0,0882	1,5287
	2 <sup>eme</sup> linéarité	0,7072	0,0138	1,7678
<b>Noix Activées</b> $0,6 mm < \phi < 1mm$	1 <sup>er</sup> linéarité	0,8659	0,0171	1,4731
	2 <sup>eme</sup> linéarité	0,6403	0,0050	1,5386
<b>Noix Activées</b> $\phi < 0,6 mm$	1 <sup>er</sup> linéarité	0,8643	0,0619	1,5303
	2 <sup>eme</sup> linéarité	0,8688	0,0155	1,7230

- D'après la figure IV :3, on distingue deux linéarités pour chaque cinétique.
- On remarque que, les coefficients de régression linéaire des premières linéarités sont bons par rapport aux deuxièmes linéarités ou l'équilibre est presque atteint.

- Les constantes de vitesse de diffusion des premières linéarités sont importantes toujours par rapport aux deuxièmes linéarités, ce qui indique que la diffusion diminue en se rapprochant de l'équilibre.
- Les droites obtenues ne passent pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion dans les pores est impliquée dans le processus d'adsorption mais n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique d'adsorption, Donc il y a d'autres paramètres qui sont impliqués. On peut citer l'effet de la faible concentration du BM dans la solution après avoir été adsorbée.

### IV.1.2. Effet de la concentration de l'adsorbant

Avant de poursuivre l'étude avec les isothermes d'adsorption, on avait estimé la concentration de coquilles de noix optimale pour l'adsorption de BM.

La détermination de la concentration optimale a été faite en variant les masses de coquilles de noix activées de diamètre inférieur à 0,6 mm dans la solution de BM 100 mg.L<sup>-1</sup>. L'adsorption a été réalisée dans les conditions suivantes :

- Volume de la solution 20 mL, concentration de BM 100 mg.L<sup>-1</sup>, masse de coquilles de noix est de 20 à 370 mg, temps de contact 60 min, agitation magnétique 250 tr.min<sup>-1</sup> environ, température ambiante et pH neutre,

Pour chaque masse d'adsorbant, un blanc a été préparé, c-à-d, que la même masse est introduite dans un même volume d'eau distillée dans les mêmes conditions pour servir de référence lors de la mesure de la concentration d'équilibre de BM. Le blanc et la solution de BM ont été filtrés sur du papier filtre. Les concentrations résiduelles sont mesurées par spectroscopie UV-visible. Les résultats sont représentés sur la figure IV :4.

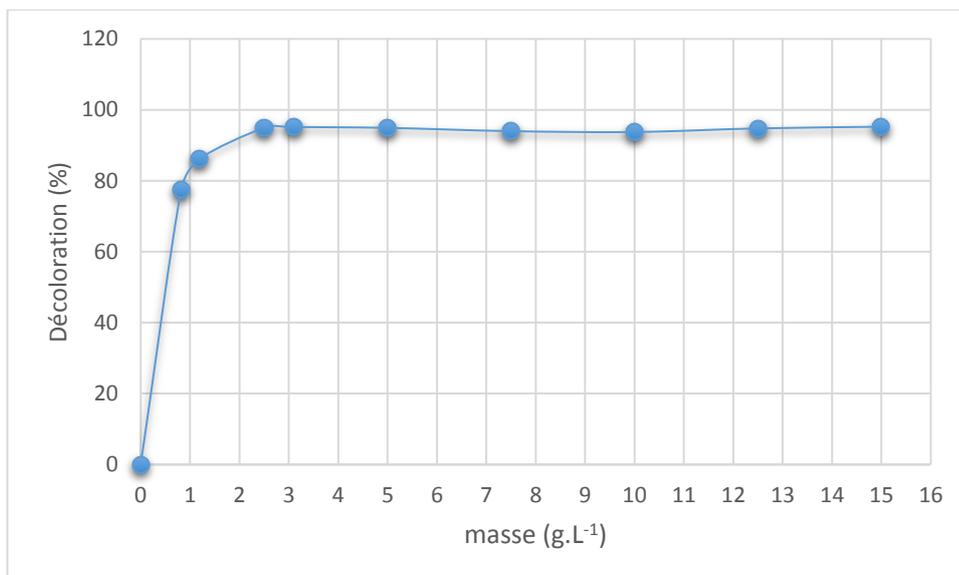


Figure IV-4 : Effet de la concentration en coquilles de noix activées sur l'adsorption du BM.

- On remarque qu'après une certaine concentration de coquilles de noix, la décoloration ne croit plus. La décoloration maximale (95,14 %) est atteinte à une concentration légèrement supérieure à 3 g.L<sup>-1</sup> d'adsorbant, ce qui est équivalent à 0,06 g dans 20 mL de solution de BM.
- Pour une concentration de 100 mg.L<sup>-1</sup> de BM, la concentration massique optimale de coquilles de noix activées est de 3 g.L<sup>-1</sup>.

### IV.1.3. Isothermes d'adsorption

Pour la compréhension des mécanismes d'adsorption et la détermination de la capacité d'adsorption de BM sur les différents adsorbants à base de coquilles de noix, l'étude des équilibres isothermes d'adsorption est indispensable. Cette étude a été réalisée sur les trois adsorbants de la façon décrite dans la partie expérimentale donnée à la fin du mémoire (Annexe).

Les isothermes d'adsorptions obtenues sur les coquilles de noix brutes et activées sont données sur la figure IV :5.

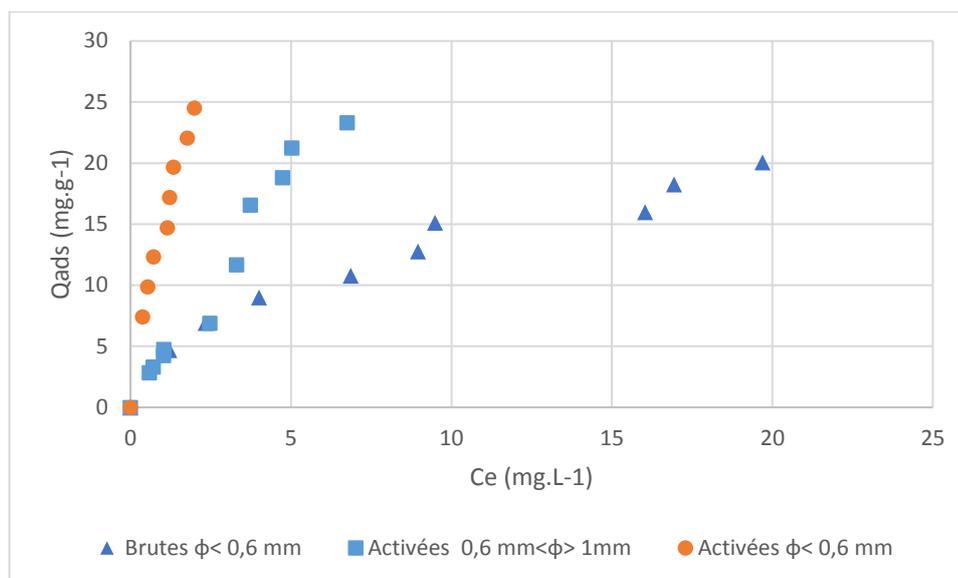


Figure IV-5: Isothermes d'adsorption du BM sur les coquilles de noix brutes et activées ( $V=20\text{ mL}$ ,  $m=0,08\text{ g}$ ,  $T=19^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH } 7,21$ )

- La figure IV :5 représente la quantité de BM fixée sur les coquilles de noix brutes et activées. On remarque que, les trois isothermes ont la même allure, relativement linéaire.
- Les coquilles de noix activées ( $\phi < 0,6\text{ mm}$ ) ont adsorbé plus de BM et les concentrations à l'équilibre correspondantes sont très faibles (0 à  $3\text{ mg.L}^{-1}$ ) par rapport aux initiales ( $100\text{ mg.L}^{-1}$ ), ce qui n'est pas le cas de celles activées ( $0,6\text{ mm} < \phi < 1\text{mm}$ ) ou encore les brutes.

## Modélisation

Il existe un nombre considérable de modèles mathématiques qui décrivent l'adsorption et permettent d'évaluer la capacité maximale d'adsorbant, parmi ces modèles, la littérature a montré que les modèles de Langmuir et de Freundlich présentent une grande adaptation à ce type d'adsorption. On a modélisé par ces derniers modèles, les isothermes de l'adsorption de BM sur les coquilles de noix brutes et activées.

La linéarisation des modèles de Freundlich et Langmuir de l'adsorption de BM sur les coquilles de noix est présentée sur la figure IV :6.

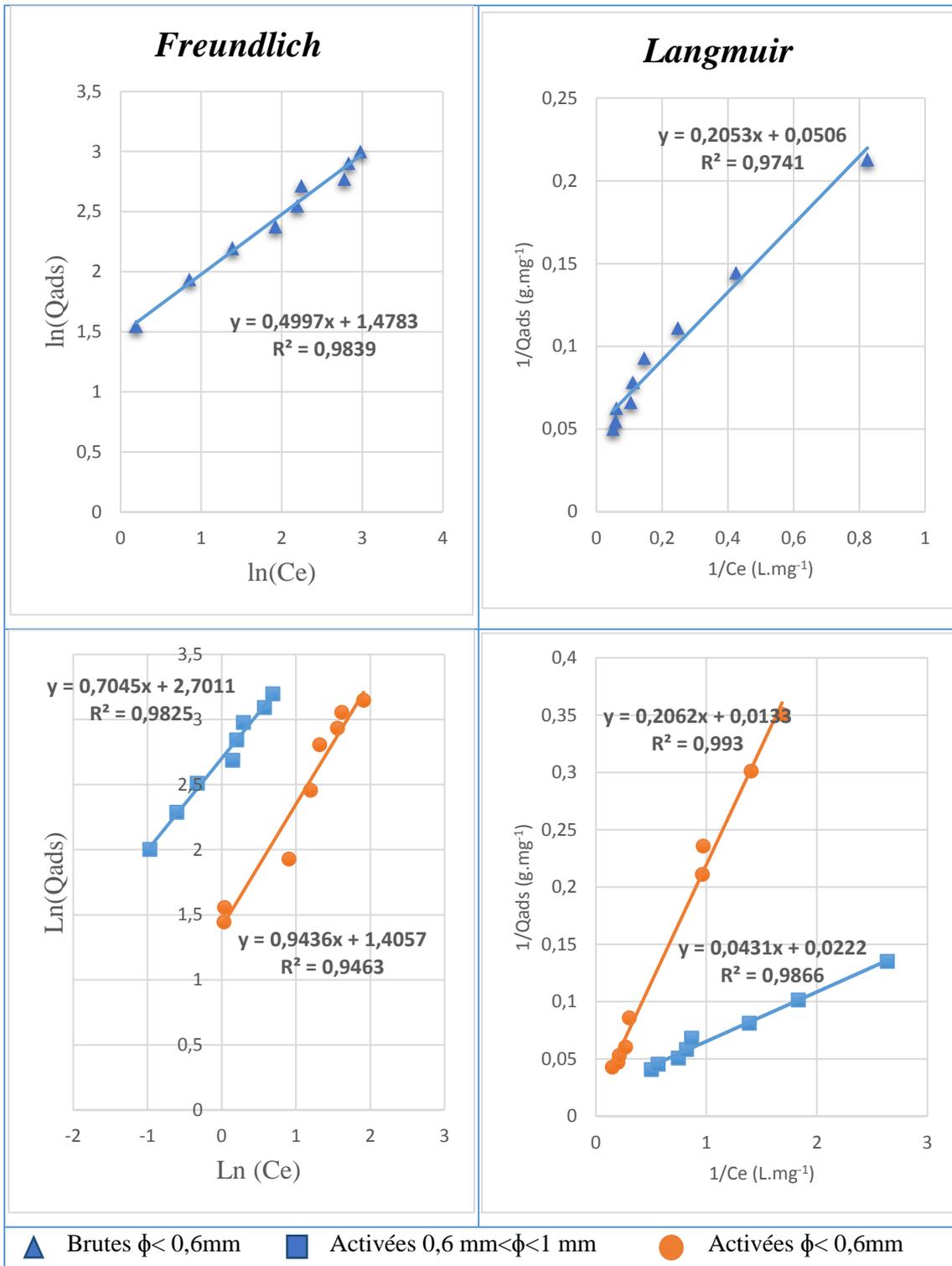


Figure IV-6 : Représentation linéaire des modèles de Freundlich et Langmuir de l'adsorption de BM sur les coquilles de noix.

Les constantes déterminées des deux modèles sont résumées dans le Tableau 4.

Tableau IV-4 : Les paramètres de Freundlich et Langmuir issus de la modélisation de l'isotherme d'adsorption de BM sur les coquilles de noix.

	Freundlich			Langmuir			
	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Q <sub>m</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )
<b>Noix Brutes</b> <b>φ &lt; 0,6mm</b>	0,9839	2,001	4,385	0,9741	<b>20,07</b>	<b>19,76</b>	0,246
<b>Noix Activées</b> <b>φ &lt; 0,6mm</b>	0,9463	1,059	4,078	0,9930	---	<b>75,19</b>	0,064
<b>Noix Activées</b> <b>0,6 &lt; φ &lt; 1mm</b>	0,9825	1,419	14,890	0,9866	---	<b>45,04</b>	0,515

- On remarque la régression linéaire est bonne pour les deux modèles, et les coefficients de détermination de Langmuir (R<sup>2</sup> compris entre 0,9741 et 0,993) sont meilleurs que ceux de Freundlich (R<sup>2</sup> compris entre 0,9463 et 0,9839), Donc on peut dire que c'est le modèle de Langmuir qui représente mieux l'isotherme d'adsorption de BM sur les coquilles de noix activées.
- La capacité maximale trouvée par Langmuir pour les coquilles brutes est très proche de celle trouvée expérimentalement qui est de 20 mg.g<sup>-1</sup>.
- Les coquilles de noix activées (0,6 < φ < 1 mm) ont une capacité d'adsorption de 45 mg.g<sup>-1</sup>, tandis que celles activées (φ < 0,6 mm) ont une capacité d'adsorption de 75 mg.g<sup>-1</sup>.
- D'après les résultats précédents, on constate que, l'activation a considérablement amélioré la capacité maximale d'adsorption de nos matériaux. En effet, la capacité des coquilles de noix activées de granulométrie φ < 0,6 mm est supérieure de 3,75 fois à celles des noix brutes.

#### IV.1.4. Influence de pH

Le pH de la solution peut influencer le comportement d'un adsorbant. Afin de déterminer sur quel domaine de pH, l'adsorption du BM est plus efficace sur les coquilles de noix activées de granulométrie φ < 0,6 mm, différentes solutions de BM à 500 mg.L<sup>-1</sup> ont été préparées à différents pH. L'ajustement du pH a été fait par l'ajout de quelques gouttes d'une solution de HCl ou de NaOH à 0,1 N.

Les essais ont été faits dans les conditions suivantes :

- Volume de la solution 20 mL, concentration de BM 500 mg.L<sup>-1</sup>, masse des coquilles de noix 0,2 g, pH 3,07, 5, 9,03 et 11, agitation magnétique à 250 tr.min<sup>-1</sup> et température ambiante 19°C.

La figure IV :7 représente l'effet du pH sur l'efficacité de décoloration du BM sur les coquilles de noix activées.

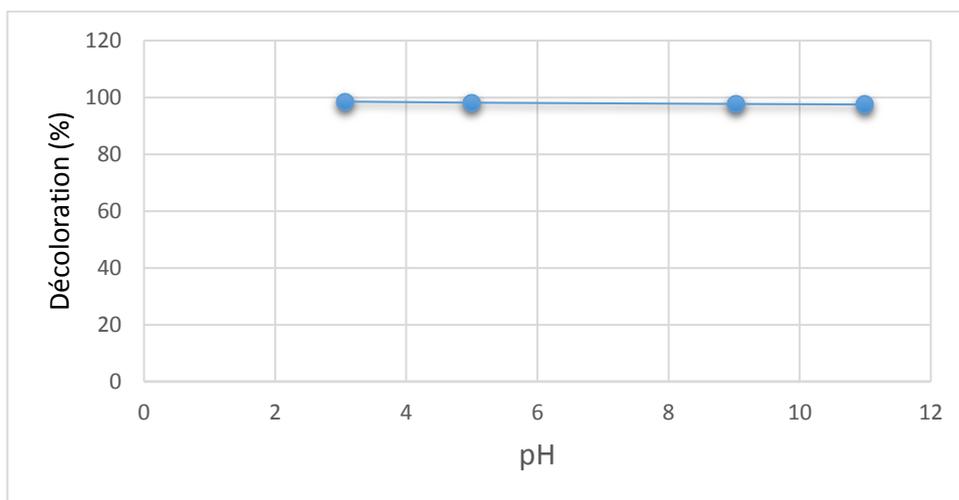


Figure IV-7 : Effet du PH sur l'adsorption du BM sur les coquilles de noix activées.

- On remarque que, le pH a peu d'influence sur l'adsorption du BM sur les coquilles de noix activées.
- Pour toutes les valeurs de pH étudiées, la décoloration des différentes solutions de BM est presque totale.

## IV.2. Adsorption de BM sur les coquilles d'arachide (cacahuètes)

### IV.2.1. Cinétique d'adsorption

#### IV.2.1.a. Temps de contact

La figure IV :8 représente l'évolution, en fonction du temps de contact, de la quantité du BM adsorbée sur les coquilles d'arachide brutes et activées de diamètre inférieur à 0,6 mm.

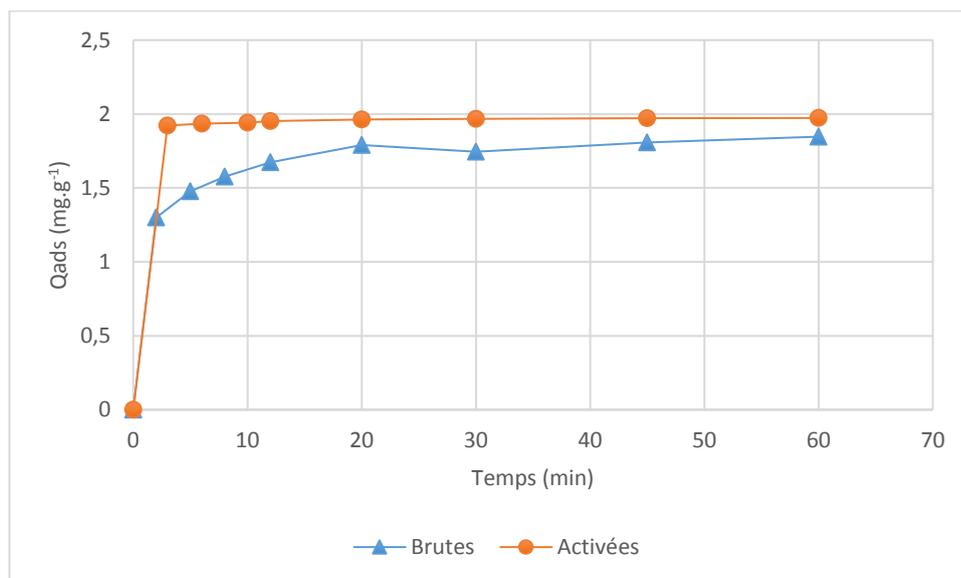


Figure IV-8 : Cinétique d'adsorption du BM sur les coquilles d'arachide brutes et activées ( $C_0= 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $V=20 \text{ ml}$ ,  $m=0,2\text{g}$ ,  $T=19^\circ\text{C}$ ).

On remarque que :

- Les cinétiques d'adsorption ont la même allure que celles des coquilles de noix. Elles sont aussi caractérisées par deux phases.
- La première phase dans ce cas est plus courte et la quantité de BM adsorbée dans cette phase est très importante notamment pour les coquilles activées.
- La deuxième phase est très longue pour les coquilles brutes, l'équilibre n'est atteint qu'au bout de **45 minutes** de contact, contrairement aux celles activées ou le temps d'équilibre et de **20 minutes**.

Les temps d'équilibre et les quantités de BM adsorbées à l'équilibre sont résumés dans le tableau 5.

Tableau IV-5 : Temps d'équilibre et taux de décoloration sur les coquilles d'arachide.

Adsorbant	Temps d'équilibre (min)	BM adsorbé à l'équilibre (mg.g <sup>-1</sup> )	Décoloration (%)
Arachide brutes	45	1,80	90,40
Arachide activées	20	1,96	98,15

D'après les résultats obtenus, on constate que :

- L'écart entre les deux temps d'équilibre (**45 et 20 min**) est très important.
- Les coquilles activées ont adsorbé plus de BM que les brutes. L'activation a fait augmenter le nombre des sites actifs.
- L'activation par une solution de KOH 0,1 N a une grande influence sur la cinétique d'adsorption du BM sur les coquilles d'arachide.

### IV.2.1.b. Modélisation

Pour mieux comprendre les cinétiques d'adsorption de BM sur les adsorbants à base de coquilles d'arachide, la modélisation de ces dernières est faite de la même façon que l'adsorption sur les coquilles de noix,

#### ➤ **Ordre de la cinétique**

L'évolution des  $\log(Q_e - Q_t) = f(t)$  et  $\frac{t}{Q_t} = f(t)$  sont présentées dans la figure IV :9.

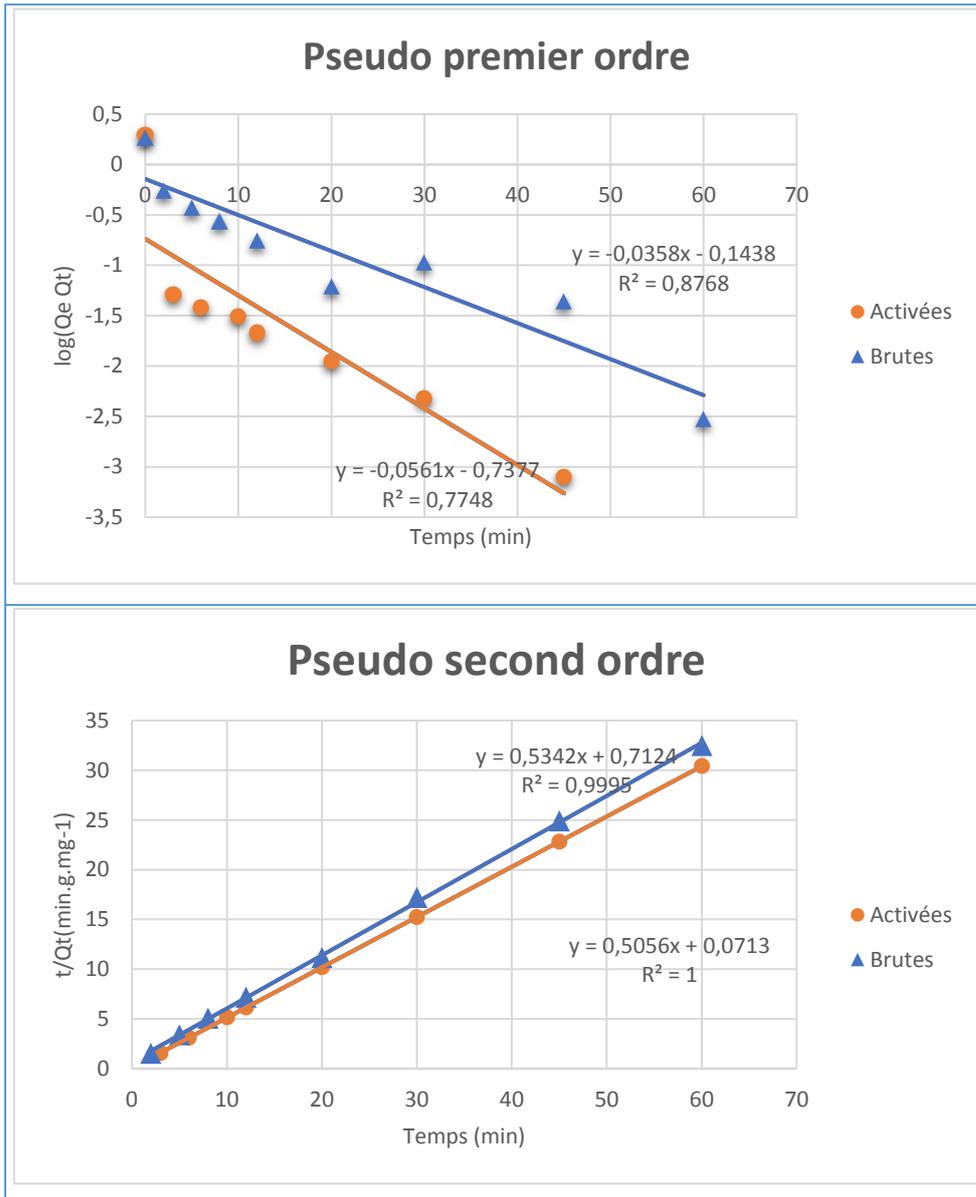


Figure IV-9 : Représentation linéaire des modèles cinétiques de pseudo premier et second ordre de l'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide.

Les paramètres obtenus à l'aide des deux modèles et les coefficients de détermination sont regroupés dans le tableau 6.

Tableau IV-6 : Les paramètres des modèles de pseudo premier et second ordre issus de la modélisation de la cinétique d'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide.

	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre			
	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
<b>Arachide Brutes</b>	0,8768	0,718	0,082	0,9995	1,84	1,87	0,40
<b>Arachide Activées</b>	0,7748	0,183	0,129	0,9999	1,97	1,97	3,58

➤ Les coefficients de détermination du modèle pseudo premier ordre sont mauvais ( $R^2 = 0,8768$  et  $0,7748$ ) et les valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont très inférieures aux valeurs expérimentales, ce qui montre que le modèle de pseudo premier ordre n'est pas applicable.

➤ Pour le modèle de pseudo second ordre, les coefficients de détermination sont bons ( $R^2 \geq 0,9995$ ), montrant que la linéarisation est de bonne qualité, et les capacités d'adsorption obtenues théoriquement sont très proches des valeurs expérimentales. Ceci indique que, le modèle de pseudo second ordre décrit la cinétique d'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide.

➤ Nous avons appliqué les deux modèles aux résultats expérimentaux (figure 2 annexe ii), et effectivement le modèle de pseudo second ordre décrit parfaitement nos résultats.

➤ **Les cinétiques d'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide sont de pseudo second ordre.**

#### ▪ Mécanismes de transport

Les quantités adsorbées sont portées en fonction de la racine carrée du temps et la linéarisation des deux cinétiques est présentée sur la figure IV :10. Les différents paramètres de weber et Morris sont résumés dans le tableau 7.

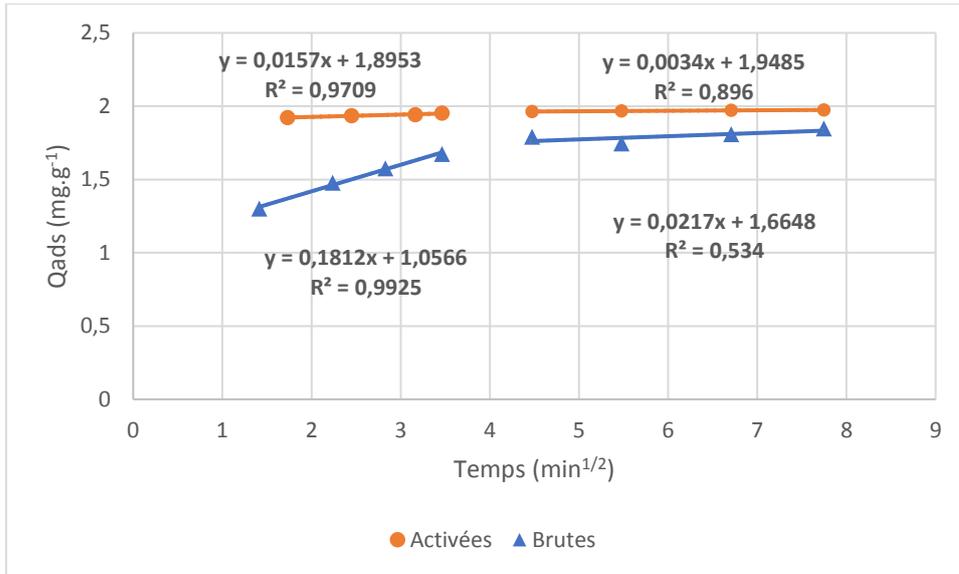


Figure IV-10 : Représentation linéaire du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire de l'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide.

Tableau IV-7 : Les paramètres de Weber et Morris de l'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide.

		R <sup>2</sup>	Ki (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-0,5</sup> )	Cd (mg.g <sup>-1</sup> )
<b>Arachide Brutes</b>	1 <sup>er</sup> linéarité	0,9925	0,1812	1,0566
	2 <sup>eme</sup> linéarité	0,5340	0,0217	1,6648
<b>Arachide Activées</b>	1 <sup>er</sup> linéarité	0,9709	0,0157	1,8953
	2 <sup>eme</sup> linéarité	0,8960	0,0034	1,9485

- On distingue deux linéarités pour chaque cinétique.
- Les constantes de vitesse de diffusion pour les coquilles d'arachide brutes sont très élevées par rapport à celles obtenues pour les coquilles activées. Ceci peut être expliqué par l'instantanéité de l'adsorption pour les coquilles activées, c-à-d, que juste au début de contact, il y a une adsorption sur la surface externe et simultanément une diffusion importante vers les sites intérieurs, ce qui a réduit la concentration de BM dans la solution. C'est l'adsorption de cette faible concentration qui prolonge le temps d'équilibre, donc c'est cela qui limite la vitesse d'adsorption,
- Concernant les coquilles brutes, la première linéarité présente un coefficient de régression de 0,9925. Ce qui indique que la diffusion dans les pores est

impliquée dans le processus d'adsorption. Donc la cinétique d'adsorption est limitée par la diffusion intra particulaire dans cet intervalle.

- Dans la deuxième linéarité, la constante de vitesse de diffusion a diminué considérablement à cause de la diminution de la concentration de BM.

### IV.2.2. Effet de la concentration de l'adsorbant

Cette étude a été faite de la même façon que celle réalisée sur les coquilles de noix décrite précédemment.

- Volume de la solution 20 mL, concentration de BM  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , masse de coquilles d'arachide : de 10 à 300 mg, temps de contact 60 min, agitation magnétique  $250 \text{ tr.min}^{-1}$  environ, température ambiante et pH neutre.

Les résultats sont présentés sur la figure IV :11.

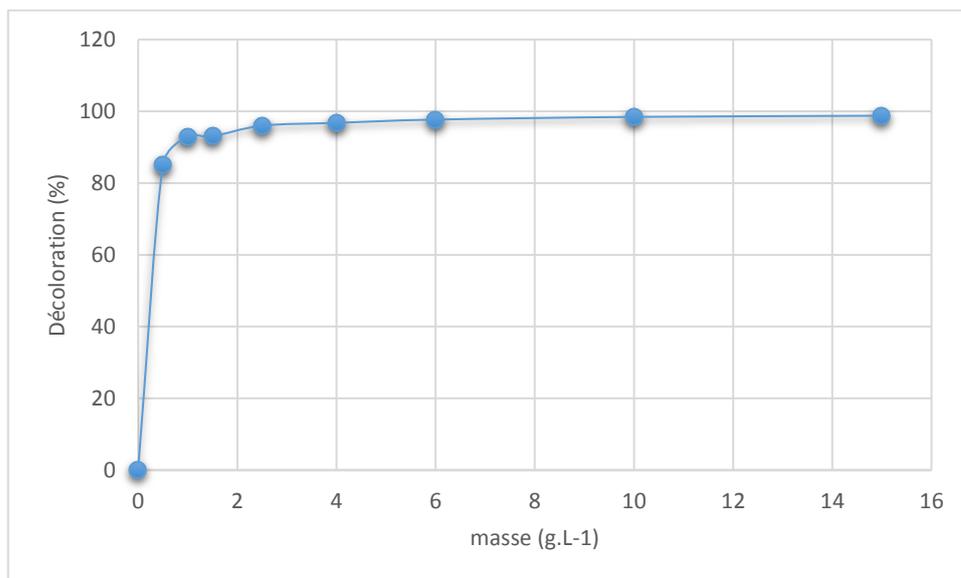


Figure IV-11 : Effet de la concentration en coquilles d'arachide activées sur l'adsorption de BM.

- On remarque que, pour une masse de  $6 \text{ g.L}^{-1}$  de coquilles d'arachide, on obtient une décoloration complète de la solution.
- Pour une concentration de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de BM, la concentration optimale de coquilles de noix activées est de  $6 \text{ g.L}^{-1}$ , ce qui est équivalent à 0,12 g dans 20 mL.

### IV.2.3. Isothermes d'adsorption

La figure IV :12 représente la quantité de BM fixée sur les coquilles d'arachide brutes et activées.

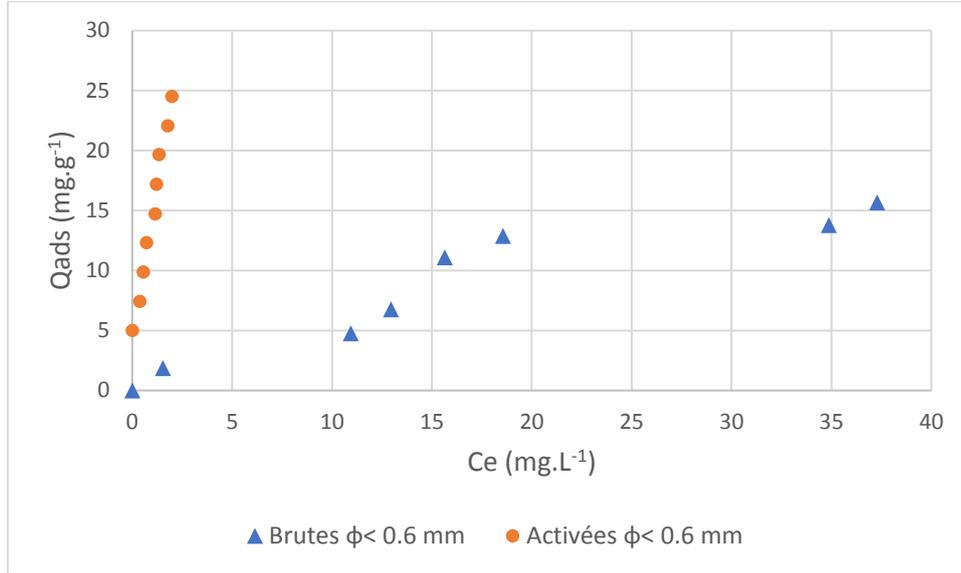


Figure IV-12 : Isothermes d'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide brutes et activées. ( $V=20\text{ mL}$ ,  $m=0,08\text{ g}$ ,  $T=19^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}7,21$ ).

- On remarque un très grand écart entre les deux isothermes. Les coquilles activées ont adsorbé pratiquement tous le BM, tandis que les brutes présentent des concentrations résiduelles importantes.
- Vu la bonne adsorption des coquilles d'arachide activées, on a augmenté les concentrations initiales de BM jusqu'à  $850\text{ mg.L}^{-1}$ . L'isotherme est présentée sur la figure IV :13.

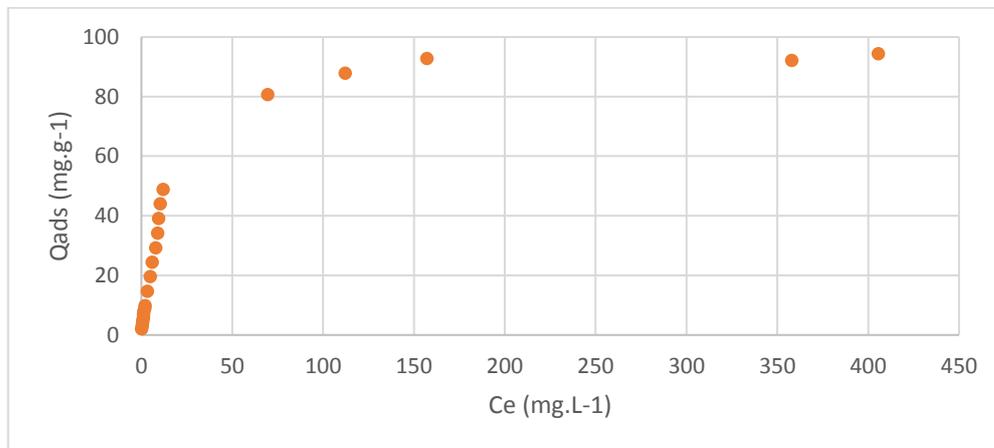


Figure IV-13 : Isothermes d'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide activées avec des concentrations initiales élevées (allant jusqu'à  $850\text{ mg.L}^{-1}$ ).

- On remarque l'apparition d'un palier, ce qui traduit une saturation des coquilles activées avec une capacité d'adsorption maximale de 94,37 mg.g<sup>-1</sup>.

### La modélisation

La linéarisation des modèles de Freundlich et Langmuir de l'adsorption de BM sur les coquilles de noix est présentée sur la figure IV :14.

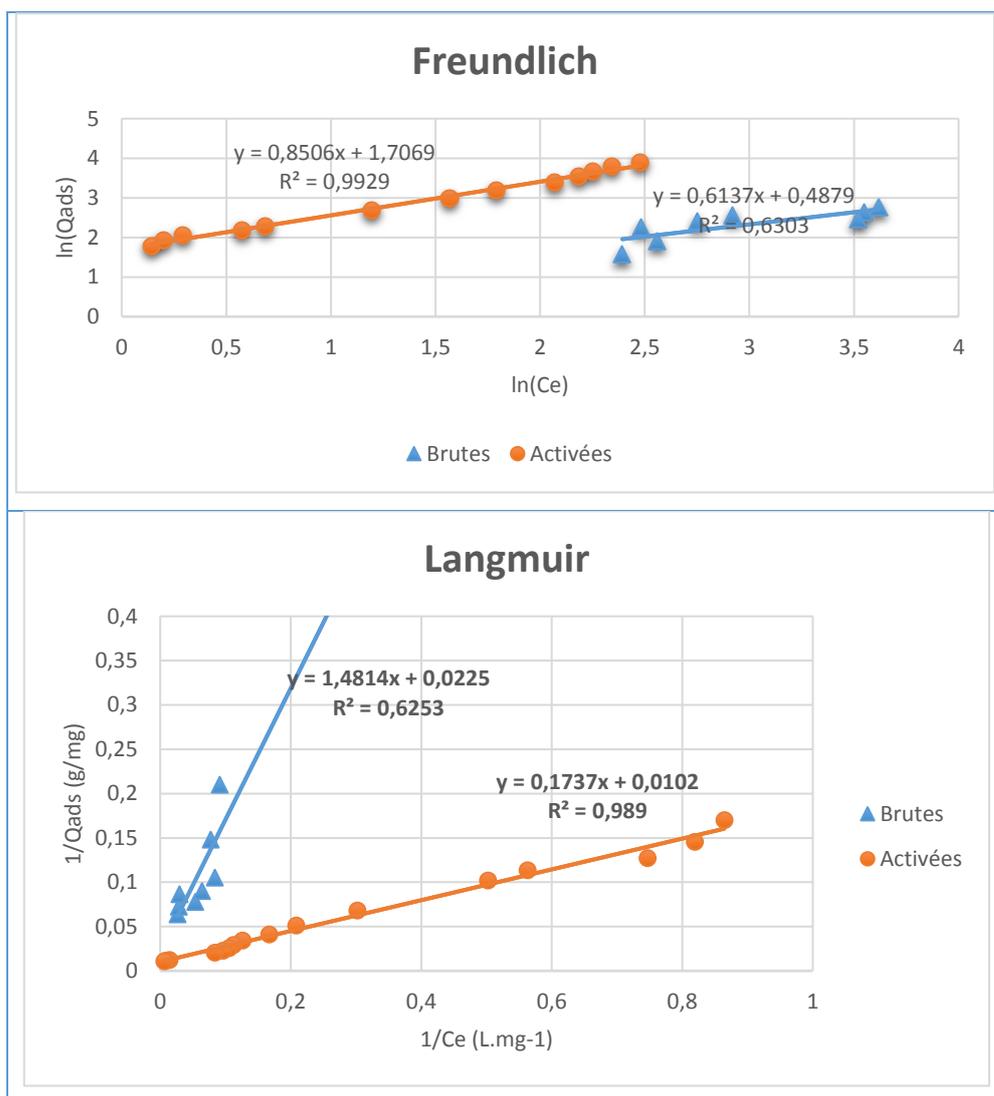


Figure IV-14 : Représentation linéaire des modèles de Freundlich et Langmuir de l'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide.

Les constantes déterminées des deux modèles sont résumées dans le tableau 8.

Tableau IV-8 : Les paramètres de Freundlich et Langmuir issus de la modélisation de l'isotherme d'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide.

	Freundlich			Langmuir			
	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Q <sub>m</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )
<b>Arachide Brutes</b>	0,6303	1,63	1,629	0,6253	---	<b>44,44</b>	0,015
<b>Arachide Activées</b>	0,9929	1,17	5,510	0,9901	<b>94,37</b>	<b>98,03</b>	0,058

- On remarque que la régression linéaire correspondante aux coquilles d'arachide brutes est mauvaise pour les deux modèles ( $R^2 = 0,6303$  et  $0,6253$ ), contrairement à celles activées ou elle est très bonne ( $R^2 = 0,9929$  et  $0,9901$ ).
- La capacité maximale trouvée par Langmuir pour les coquilles activées est très proche de celle trouvée expérimentalement ( $94,37- 98,3 \text{ mg.g}^{-1}$ ).
- Les coquilles d'arachide brutes peuvent atteindre une capacité d'adsorption de  $44,44 \text{ mg.g}^{-1}$ .
- La capacité des coquilles activées ( $98,3 \text{ mg.g}^{-1}$ ) représente le double de celle des brutes ( $44,44 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Cela montre l'importante influence de l'activation sur la capacité maximale d'adsorption du BM sur les coquilles d'arachide.
- Comme les coefficients de déterminations sont proches ( $0,9901$  et  $0,9929$ ), il est difficile de savoir lequel des deux modèles décrit mieux l'isotherme d'adsorption. Nous avons appliqué aux résultats expérimentaux les deux modèles non linéaires avec les paramètres du tableau 8. L'application du modèle de Freundlich et Langmuir a été faite avec les deux équations suivantes respectivement :

$$Q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (IV.2-1)$$

$$Et \ Q_e = \frac{Q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (IV.2-2)$$

$Q_e = f(C_e)$  des deux modèles et les valeurs expérimentales sont portés sur la figure IV :15.

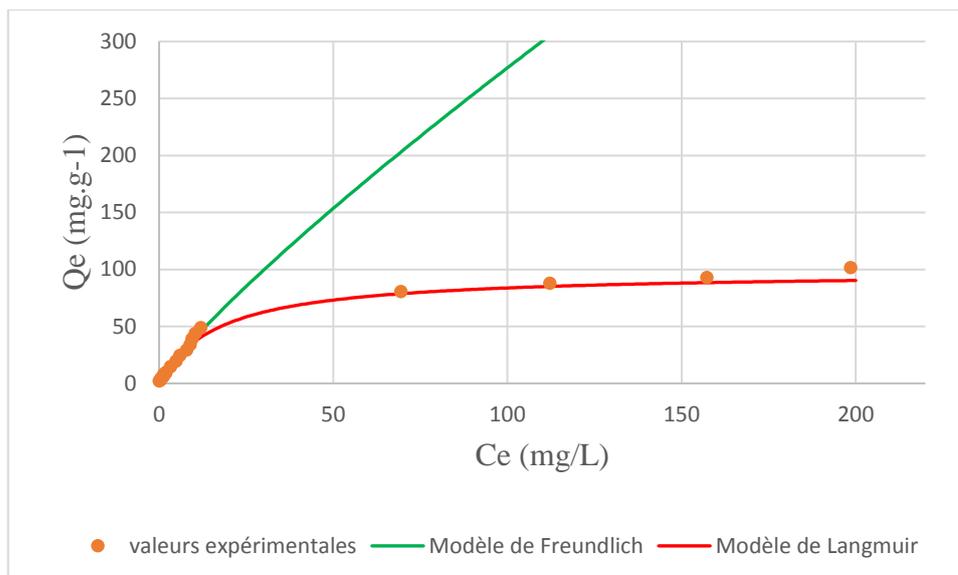


Figure IV-15 : Application des modèles de Freundlich et Langmuir de l'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide activées.

D'après la figure IV :15, on constate que, c'est le modèle de Langmuir qui représente très bien l'isotherme d'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide.

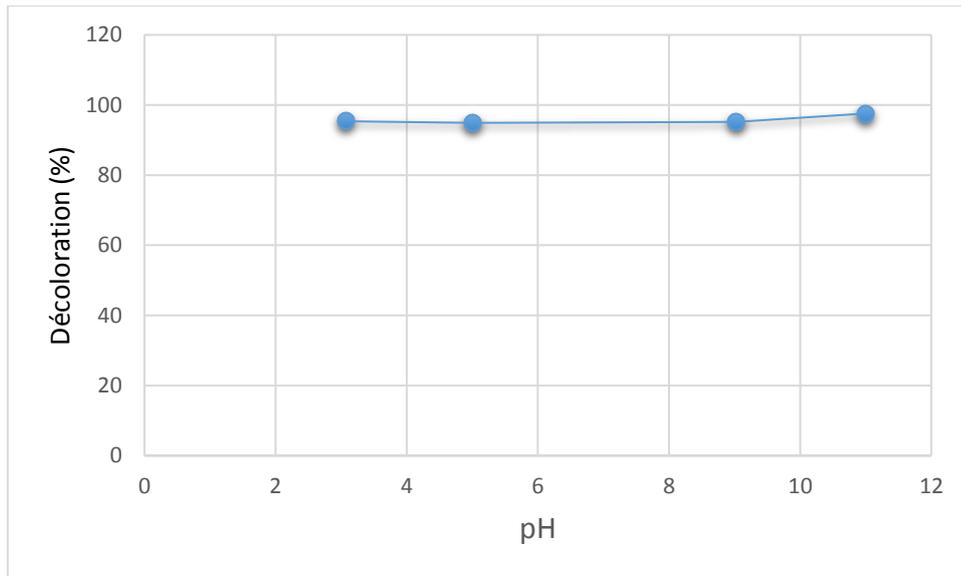
### IV.2.4. Influence de pH

L'effet du pH sur l'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide activées a été étudié.

Les essais ont été faits dans les conditions suivantes :

- Volume de la solution 20 mL, concentration de BM 500 mg.L<sup>-1</sup>, masse de coquilles d'arachide 0,2 g, pH 3,07, 5, 9,03 et 11, agitation magnétique à 250 tr.min<sup>-1</sup>, température ambiante 19°C.

La figure IV :16 représente l'effet du pH sur l'efficacité de décoloration du BM sur les coquilles d'arachide activées.



*Figure IV:* Effet du pH sur l'adsorption du BM sur les coquilles d'arachide activées.

La figure montre que :

- L'efficacité de l'adsorption du BM sur les coquilles de d'arachide est légèrement supérieure dans les milieux basiques 97,6 %, contre 95 % dans les milieux acides et neutres.

# **Conclusion générale**

Le travail réalisé dans ce mémoire est une contribution, d'une part, à la valorisation de deux déchets, à savoir les coquilles de noix et d'arachide en des adsorbants performants et efficaces, et d'autre part, à l'étude de l'élimination d'un colorant le bleu de méthylène sur ces adsorbants.

Dans une première partie, ce travail a porté sur la préparation et l'activation par une solution de KOH 0,1 N des coquilles de noix et d'arachide, et la caractérisation de ces dernières à l'aide de  $\mu$ XRF et IR-FT.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié l'élimination du bleu de méthylène par adsorption sur les différents adsorbants préparés, ainsi que l'étude des cinétiques, des équilibres d'isothermes d'adsorption et l'étude de l'influence de certains paramètres : concentration en adsorbants, pH, etc ....

Les résultats obtenus peuvent être résumés dans les points suivants :

### ❖ Analyse de $\mu$ XRF et IR-FT

- Pour les coquilles de noix, l'analyse  $\mu$ FRX a montré qu'ils sont riches en Potassium et en Calcium.
- Pour les coquilles d'arachides, l'analyse  $\mu$ FRX a montré un pourcentage important en Calcium et en Silicium et un faible pourcentage en élément soufre.
- Les deux spectres IR-FT révèlent la présence d'une large bande vers  $3404\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison OH liés.

### ❖ L'adsorption de BM sur les coquilles de noix

- L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de **30 minutes** de contact pour tous les adsorbants que ce soit les coquilles brutes ou activées.
- La cinétique d'adsorption est de pseudo second ordre.
- La décoloration est meilleure avec les coquilles de granulométrie fine. Elle est supérieure à **90%** pour la granulométrie  $\phi < 0,6\text{ mm}$ , contre **78 %** pour celle de  $0,6\text{ mm} < \phi < 1\text{ mm}$ .
- Une concentration massique de  **$3\text{g.L}^{-1}$**  en coquilles de noix activées ( $\phi < 0,6\text{ mm}$ ) peuvent réduire la concentration du BM de  **$100\text{ mg.L}^{-1}$**  à moins de  **$5\text{ mg.L}^{-1}$** .
- L'adsorption du BM par les coquilles de noix est décrite par le modèle de **Langmuir**.

- La capacité maximale de Langmuir pour les coquilles activées est meilleure. Elle est de **75,9 mg.g<sup>-1</sup>** pour une granulométrie inférieure à 0,6 mm et de **45,04 mg.g<sup>-1</sup>** pour une granulométrie supérieure (entre 0,6 et 1 mm), contre seulement **19,76 mg.g<sup>-1</sup>** pour les coquilles brutes.
- L'activation chimique de nos adsorbants avec une solution de **KOH 0,1 N** a augmenté le nombre de sites actifs et a rendu nos adsorbants plus performants.
- Le pourcentage de décoloration est peu influencé par le pH.

### ❖ L'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide

- L'équilibre d'adsorption est atteint au bout **20 minutes** de contact avec les coquilles d'arachide activées, ce qui représente la moitié du temps d'équilibre avec les coquilles brutes qui est de **45 minutes**.
- La décoloration de nos différentes solutions de BM en utilisant les coquilles activées (**98,15 %**) est meilleure comparativement aux résultats obtenus en utilisant les coquilles brutes (**90,04 %**).
- La cinétique d'adsorption est de pseudo second ordre.
- L'activation chimique par une solution de **KOH 0,1 N** a amélioré l'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide.
- L'étude des isothermes d'adsorption montre que le modèle de **Langmuir** décrit correctement le processus d'adsorption avec des quantités adsorbées maximales de **98,03 mg.g<sup>-1</sup>** pour les noix activées contre **44,44 mg.g<sup>-1</sup>** pour les noix brutes.
- Une concentration massique optimale de **6 g.L<sup>-1</sup>** en coquilles d'arachide activées peut éliminer pratiquement tout le BM contenu dans une solution de 100 mg.L<sup>-1</sup>.
- L'efficacité d'élimination du BM par les coquilles d'arachide est légèrement supérieure dans les milieux basiques **97,6 %**, contre **95 %** dans les milieux acides et neutres.

Les coquilles de noix et d'arachide brutes et activées ont montré une capacité d'élimination du bleu de méthylène très intéressante. Néanmoins, les coquilles d'arachide ont montré une capacité d'adsorption supérieure à celle de coquilles de noix. Enfin des possibilités d'application de ces adsorbants dans le traitement des effluents colorés et d'autres effluents chargés en polluants organiques est envisageable.

## **Références bibliographique**

- [1] SAKR, F , SENNAOUI, A : ELOUARDI, M., TAMIMI, M., ASSABBANE, M. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus, J, Mater, Environ, Sci, 2015, vol, 6, n° 2, p, 397-406.
- [2] DBIK, A., EL MESSAOUDI, N., ET LACHERAI, A., Valorisation du bois des noyaux des dattes d'une variété de palmier de la région de Tinghir (Maroc): Application à l'élimination de bleu de méthylène, J, Mater, Environ, Sci, 2014, vol, 5, n° S2, P, 2510-2514.
- [3] ASSOCIATION INTERCOMMUNALE POUR LE DEMERGEMENT ET L'EPURATION DES COMMUNES DE LA PROVINCE DE LIEGE, La pollution des Eaux.
- [4] MIQUEL M.G., Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France : 2001.
- [5] GROSCLAUDE, G. D., L'eau, tome 1 : Milieu naturel et maîtrise et tome 2 : Usages et polluants, Versailles : Institut National de la recherche Agronomique, 1999, p, 204-210, ISBN 2-7380-0855-0 et 2-7380-0864-X.
- [6] MOUVEMENT VERT MAURICIE INC, GAREAU, P., GARIEPY, A., GINGRAS, S., RASMUSSEN, P., La problématique de la pollution agricole : ses impacts sur la santé des cours d'eau et sur la santé humaine, « Pour une politique de transition à l'agriculture biologique au Québec » BUREAU D'AUDIENCE PUBLIQUE SUR L'ENVIRONNEMENT (BAPE) : 1999, 75p.
- [7] ONGLET PEDAGOGIQUE 7E CONTINENT. Les pollutions de l'eau : maison, agriculture, industrie. [en ligne]. [Consulté le 04 avril 2017]. Disponible sur : <<http://www.septiemecontinent.com/pedagogie/lesson/les-pollutions-leau-maison-agriculture-industrie/>>
- [8] FONDATION DE L'EAU POTABLE SURE – FEPS. La pollution de l'eau. [en ligne]. [Consulté le 15 mars 2017]. Disponible sur : <<https://static1.squarespace.com/static/583ca2f2d482e9bbbef7dad9/t/5898f3ddff7c503111948643/1486418911598/pollutioneau.pdf>>
- [9] MINISTERE DES AFFAIRES SOCIALES ET DE LA SANTE FRANÇAISE. Qualité de l'eau potable. [en ligne]. [Consulté le 08 avril 2017]. Disponible sur : <<http://social-sante.gouv.fr/sante-et-environnement/eaux/article/qualite-de-l-eau-potable>>
- [10] OUBAGHA, Noura. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, 151p, Mémoire de Magister : Chimie de l'environnement : Tizi Ouzou, Université Mouloud Mammeri : 2011.

- [11] LAMRI, Naidja. Elimination du colorant orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption, 122p, Mémoire de Magister : Chimie Analytique, Physique et Environnement : Constantine, Université Mentouri : 2010.
- [12] SEYEWETZ A. ET P. SISLEY, Chimie des matières colorantes artificielles, Libraires de l'Académie de Médecine, Paris Masson, France, 1896.
- [13] REFFAS, Abdelbaki, Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, 166p, Thèse de Doctorat : Génie de l'environnement : Constantine, Université Mentouri : 2010.
- [14] AARFANE, A., SALHI, A., EL KRATI, M., TAHIRI, S., MONKADE, M., LHADI, E.K., BENSITEL, M., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers, J, Mater, Environ, Sci, Joie, 2014, vol,5, n° 6, P,1927-1939.
- [15] MANSOUR, H., Les colorantes textiles sources de contamination: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 2011, vol, 24, n° 3, p 209-238.
- [16] ABBAS, moussa. Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux, 205p, Thèse de Doctorat : Chimie des Matériaux : Boumerdes, Université M'hamed Bougara : 2015.
- [17] BENAÏSSA, Asma, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master : Chimie : Tlemcen, Université Abou BakrBalkaid : 2012.
- [18] VELMURUGAN, P., RATHINA KUMAR, V., DHINAKARAN, G., Dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent, International Journal of Environmental Sciences, 2011, Volume 1, n° 7, p, 1492-1503.
- [19] *ENCYCLOPÆDIA UNIVERSALIS*, Colorants, [en ligne], [Consulté le 17 avril 2017], Disponible sur : <<http://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/>>
- [20] TRABELSI, Hassen, Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, Thèse de Doctorat : Chimie : Tunisie, Université De Monastir : 2014.
- [21] MWINGNE LAURE, Carolle Da, Dégradation de colorants d'effluents d'industries textiles par procédé fenton en utilisant la latérite : cas du colorant synthétique bleu de méthylène [en ligne], Mémoire Du Master II : Ingénierie de L'eau et de L'environnement : Burkina Faso, Institut International D'ingénierie -Ouagadougou 01 : 2015.

- [22] FAYOUD, N., ALAMI YOUNSSI, S., TAHIRI, S., ALBIZANE, A., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois, *J, Mater, Environ, Sci*, Novembre, 2015, vol, 6, n° 11, P, 3295-3306.
- [23] BARKA, Noureddine, Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif [en ligne], Mémoire de Fin D'études : Chimie Analytique : Maroc, Université Ibn Zohr Agadir : 2004.
- [24] HIGARASHI, M.M., JARDIM, W.F., *Catal, Today*, 2002, vol, 76, p, 201-207.
- [25] MACOUNOVA, K., KRYSOVA, H., LUDVIK, J., JIRKOVSKY, J., *PHOTOCHEM, J, Photobiol, A: Chem*, 2003, vol, 156, p, 273-282.
- [26] PAGGA, U. ET BROWN, D., The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, 1986, vol, 15, P, 479-491.
- [27] SANTE CANADA, Chloration de l'eau, votre santé et vous.
- [28] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry.
- [29] KHALDI, K., HADJEL, M., CHERRAK, R., BENYOUCEF, A., ZEHRAF, A., Etude de l'adsorption du bleu de méthylène par matériaux aluminosilicates d'origine algérien étude cinétique et thermodynamique.
- [30] KEBICHE, Ounissa, Adsorbabilité et ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinture de l'unité couvortex de Ain, DJASSER ,Thèse de Magistère : Constantine, Université Mentouri : 1996.
- [31] MEKHALIF, Faiza, Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement, 158p, Mémoire de Magister : Chimie : Skikda, Université de 20 Aout 1955 : 2009.
- [32] CARMEN, Manole Creangă, Procédé Ad-Ox d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) [en ligne], Thèse de Doctorat : Génie des Procédés et de l'Environnement : Toulouse, Institut National Polytechnique : 2007, [Consultée le 15 mars 2017], Disponible à l'adresse : <http://ethesis,inp-toulouse,fr/archive/00000561/01/manole.pdf>
- [33] CHERGUI – BOUAFIA, S., ALLOUNE, R, Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications, *Revue des Energies Renouvelables*, 2007, ICRES-07 Tlemcen, P,163 – 170.
- [34] BOUZIANE, Nouzha, Elimination du 2 mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, 205p, Mémoire de Magister : Chimie : Constantine, Université Mentouri : 2007.

- [35] Bouacherine, Souheila, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, 137p, Mémoire de Magister : traitement des eaux et Environnement : Souk-Ahras, Université Mohamed Chérif Messaadia : 2013.
- [36] CHITOUR, C,E, Physico-chimie des surfaces, O,P,U, V 2 (1992) Alger.
- [37] JULIEN, Reungoat, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone: Application au traitement d'effluents aqueux industriels, Thèse de Doctorat :Génie des procédés et de l'environnement : Institut national des sciences appliquées de Toulouse, Université de Toulouse : 2007.
- [38] ZAMOUCHE, 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, 115p, Mémoire de Magister : Génie des Procédés de Séparation : Annaba, Université Badji Mokhtar : 2010.
- [39] YAHIAOUI, Nouara, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, 129p, Mémoire de Magister : Chimie de l'environnement : Tizi Ouzou, Université Mouloud Mammeri : 2012.
- [40] TSENG, R, L., TSENG, S, K, « Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob, In: Journal of colloid and interface science, 2005, Vol, 287, n° 2, P, 428–437.
- [41] MACIA-AGULLO J, A., MOORE B, C., CAZORLA-AMOROS, D., LINARES-SOLANO, A, Carbon, 2004, vol, 42, n° 7, p1367–1370.
- [42] RAYMUNDO-PINERO, E., AZAIS, P., CACCIAGUERRA, T., CAZORLA-AMOROS D., LINARES-SOLANO, A., BEGUIN, F, Carbon, 2005, vol, 43, p, 786–95.
- [43] KROU, N, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de Doctorat : Génie des Procédés et de l'Environnement : Toulouse, Université de Toulouse : 2010.
- [44] BENAMRAOUI, Faouzia, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, 103p, Mémoire de Magister : Génie Chimique : Setif-1(Algérie), Université Ferhat Abbas : 2014.
- [45] DADA, A,O., OLALEKAN, A,P., OLATUNYA, A,M., DADA, O, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn<sup>2+</sup> Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, IOSR Journal of Applied Chemistry, Dec, 2012, Vol, 3, Issue 1, P, 38-45.
- [46] JOSEPH, O, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, École doctorale Chimie de Lyon, 2009.

## Références bibliographiques

---

[47] MEYER, R, ET DENIER, C, Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet, *Bull, Un, Phys*, 1996, vol, 784, p,895-908.

# **Annexes**

## Annexe i : Mode opératoire et méthode d'analyse

### a) Préparation des solutions de bleu de méthylène (BM)

Les solutions de BM ont été préparées par la dissolution d'une masse de BM de masse molaire de 319,86 g.mol<sup>-1</sup> dans l'eau distillée,

### b) Mesures de concentrations

La mesure de la concentration de BM dans les solutions a été faite par spectrophotométrie UV-Visible, Cette méthode est basée sur la capacité des molécules à absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée,

Son principe repose sur la loi de Beer- Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration [47], En effet, si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur I (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu,

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon, I, C \quad (i-1)$$

Avec : **A** : Absorbance (%), **I<sub>0</sub>**: intensité du faisceau incident, **I**: intensité du faisceau émergeant de la solution, **ε**: Coefficient d'extinction molaire (l /mol.cm), **I**: longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm), **C**: concentration de la solution à analyser,

La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode, déterminé par étalonnage. Donc, il est nécessaire d'établir au préalable une courbe d'étalonnage  $A = f(C)$ ,

Une courbe d'étalonnage a été faite pour différentes concentrations de BM à 660 nm (longueur d'onde où l'absorbance est maximale), trouvé expérimentalement, Pour une solution mère de 20 mg.L<sup>-1</sup>, des dilutions ont été faites, La courbe obtenue est la suivante :

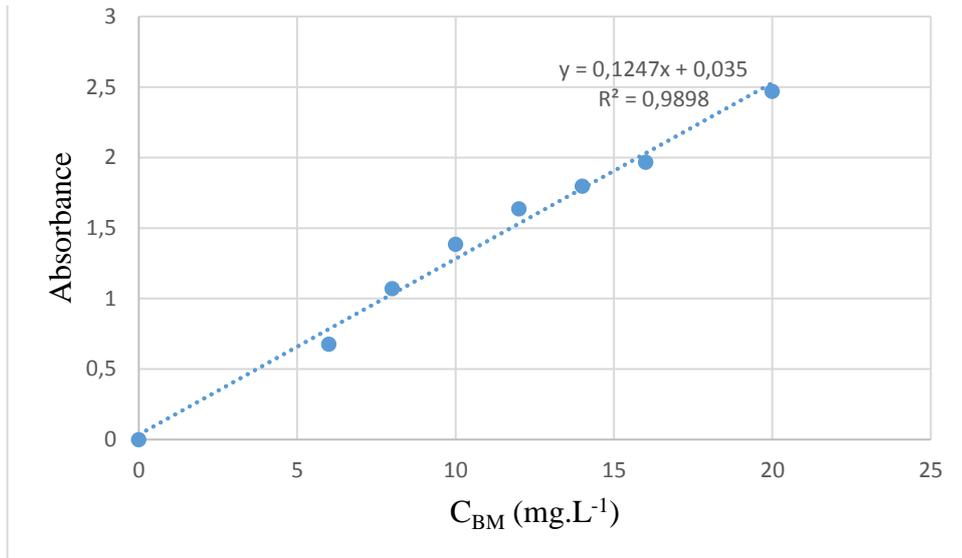


Figure 1 : Courbe d'étalonnage d'absorbance du BM à 660 nm.

Dans la suite de notre travail, les concentrations résiduelles de BM sont calculées par l'équation suivante :

$$C(\text{mg/L}) = (\text{abs} - 0,035)/0,1247 \quad (i-2)$$

### c) Cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées à température ambiante (environs 19 °C) et à pH neutre, dans des erlenmeyers de 200 mL contenant 20 mL de solution de BM à 20 mg.L<sup>-1</sup> et 0,2 g d'adsorbant sous agitation magnétique à 250 tr.min<sup>-1</sup> environ,

Pour chaque temps de contact deux essais ont été faits dans les mêmes conditions précédentes l'un avec la solution de BM et l'autre avec l'eau distillée pour servir de référence (blanc),

Après l'écoulement du temps de contact la solution et le blanc sont filtrés à l'aide d'un papier filtre et la concentration du BM est mesurée avec le spectrophotomètre, Les quantités adsorbées par masse d'adsorbants à l'instant t sont calculées par l'équation

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (i-3)$$

Avec : **Q<sub>ads</sub> (mg,g<sup>-1</sup>)**: quantité de BM adsorbée par gramme d'adsorbant,

**C<sub>t</sub> (mg,L<sup>-1</sup>)**: concentration à l'instant t et **C<sub>0</sub> (mg, L<sup>-1</sup>)**: concentration initiale

**m(g)** : masse de l'adsorbant et **V (L)** : volume de la solution,

**d) Isothermes d'adsorption**

Les isothermes ont été réalisées à pH neutre (6,93-7,21), température ambiante, dans des erlenmeyers de 200 mL contenant 20 mL des solutions de BM à des concentrations initiales allant de 500 à 10 mg.L<sup>-1</sup> et des masses d'adsorbants (0,08 g pour les adsorbants activés et 0,2 g pour les adsorbants brutes) sous agitation magnétique à 250 tr.min<sup>-1</sup> environ pendant une durée d'une heure, Pour chaque masse d'adsorbant deux essais ont été faits dans les mêmes conditions précédentes, l'un avec la solution de BM et l'autre avec l'eau distillée pour servir de référence (blanc),

Après une heure d'agitation, la solution et le blanc sont filtrés à l'aide d'un papier filtre et la concentration à l'équilibre (résiduelle) du BM est mesurée avec le spectrophotomètre, Les quantités adsorbées par masse d'adsorbants à l'instant t sont calculés par l'équation suivante :

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (i-4)$$

Avec **Q<sub>ads</sub> (mg.g<sup>-1</sup>)**: quantité de BM adsorbée par gramme d'adsorbant,

**C<sub>e</sub>(mg, L<sup>-1</sup>)**: concentration à l'instant à l'équilibre et **C<sub>0</sub>(mg, L<sup>-1</sup>)**: concentration initiale,

**m(g)**: masse de l'adsorbant et **V (L)**: volume de la solution

## Annexe ii : application des modèles cinétiques

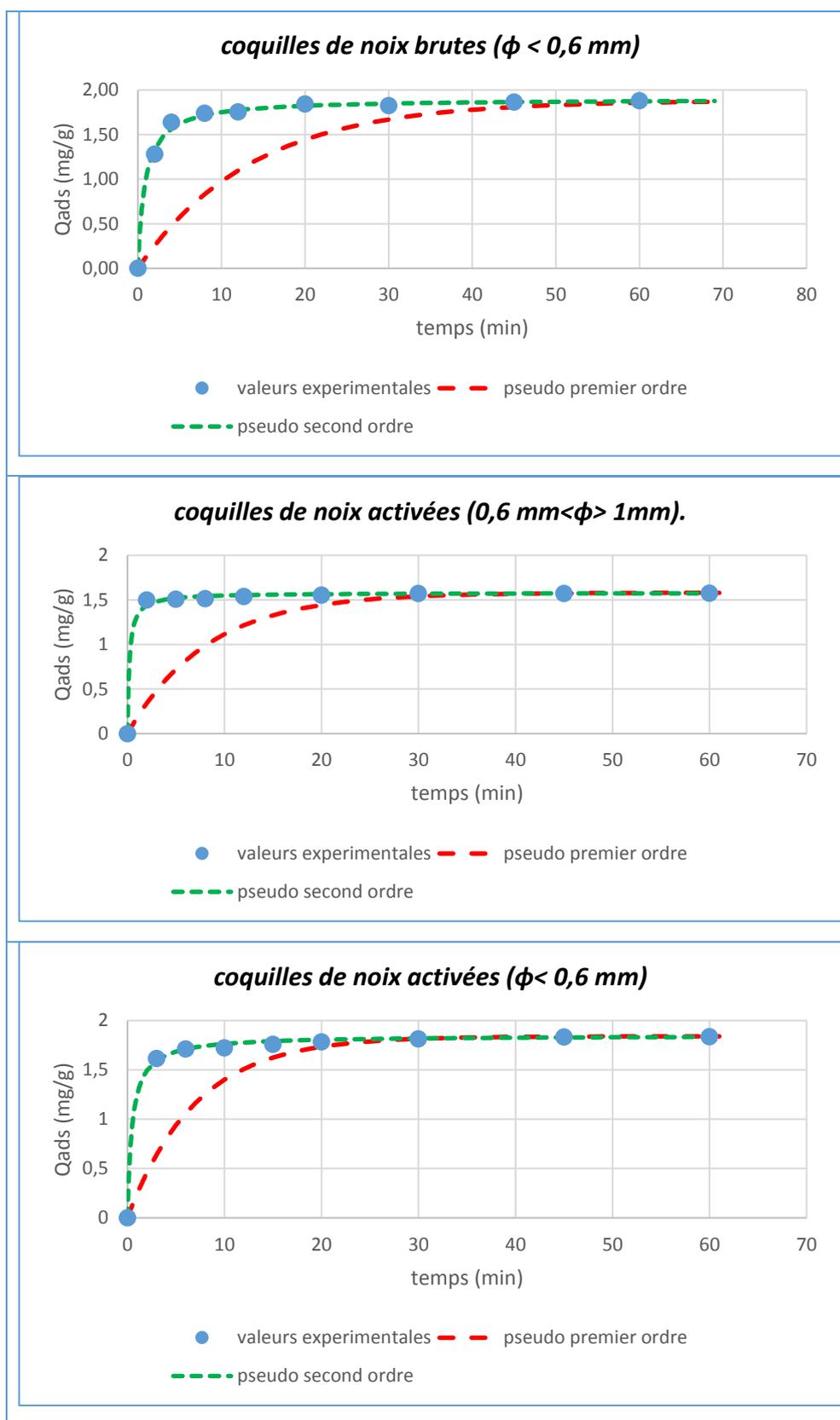


Figure 2 : Application des modèles cinétiques du pseudo premier et deuxième ordre de l'adsorption de BM sur les coquilles de noix.

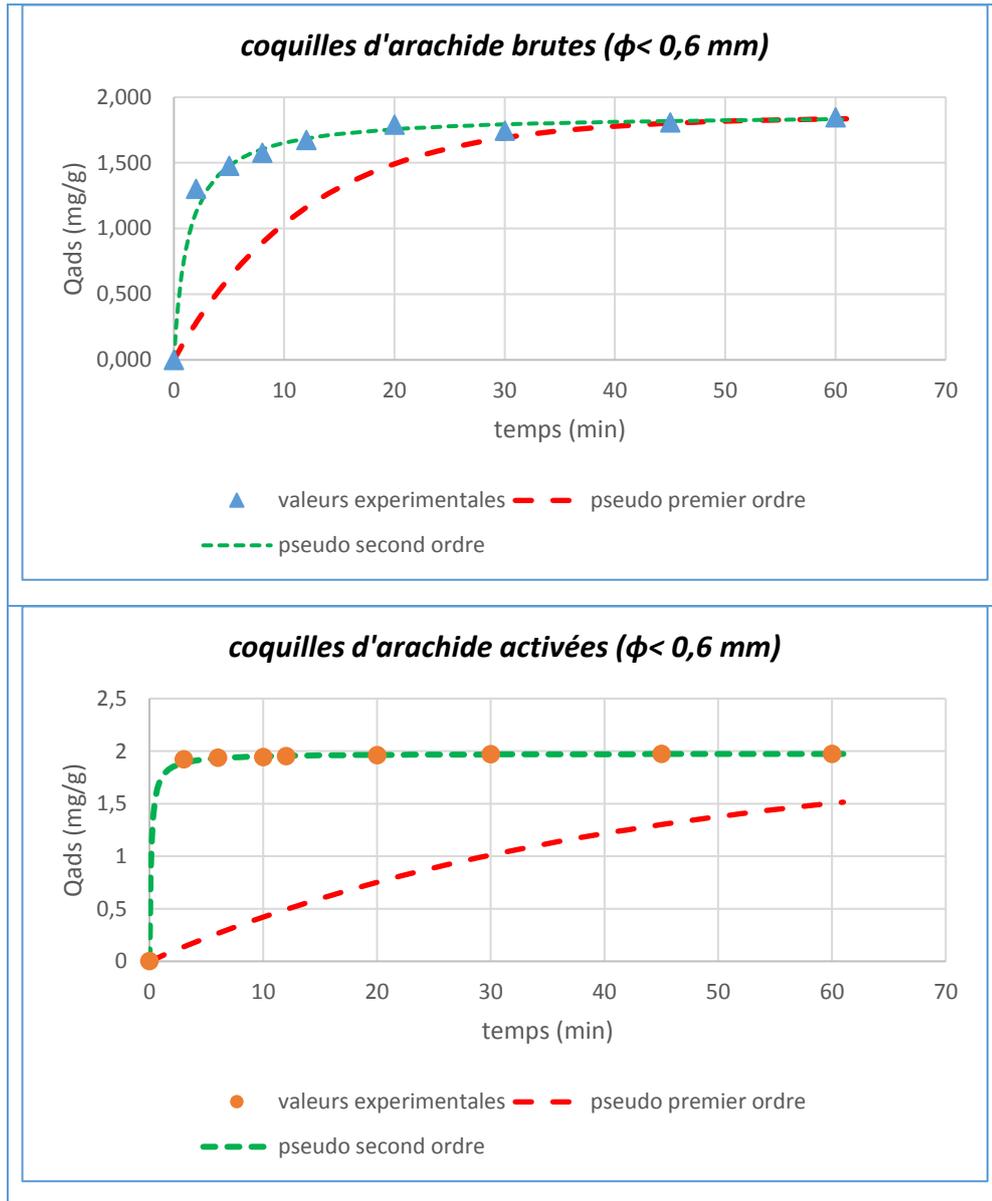


Figure 3 : Application des modèles cinétiques du pseudo premier et deuxième ordre de l'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide.

Les deux figures précédentes représentent l'application des modèles cinétiques de pseudo premier et second ordre, en utilisant les équations suivantes respectivement :

$$Q_t = Q_e (1 - \exp(-K_1 \times t)) \quad (\text{ii-1})$$

$$Q_t = Q_e - \frac{Q_e}{1 + Q_e \times K_2 \times t} \quad (\text{ii-1})$$