

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

UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

Evaluation de l'efficacité d'adsorption des coquilles de châtaigne activées

Soutenu le 25/06/2023

Réalisé par :

HADRI Widad

BOUAFIA GUERMECH Wafa

Encadré par :

Dr. BOULKRAH Hafida

Année Universitaire 2022-2023

Remerciements

Nous commençons d'abord par remercier Dieu le Clément, qui nous a procuré la patience pour aller au bout de notre objectif. Toute notre gratitude,

*Nos remerciements vont à madame **BOULKRAH Hafida** notre encadreur de mémoire pour son support, son expertise et ses orientations durant toute la réalisation de ce mémoire, par ses conseils qui nous ont appris la patience.*

Mes remerciements vont également à tous les membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu accepter d'examiner et juger ce modeste travail.

Un grand merci aussi aux ingénieurs du laboratoire de génie des procédés, Faculté des Sciences et technologie, de nous avoir si bien accueillis et de nous avoir fait confiance et de nous avoir permis de réaliser ce travail.

Nos vifs remerciements et gratitude à tous nos enseignants de notre département, pour leurs efforts fournis et leur patience.

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

Merci à tous.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour

A mes chers parents, qui m'ont poussé et motivé dans mes études,
que Dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mes sœurs, qui m'ont soutenu à tout moment.

A toute personne chère à mon cœur.

Widad

Dédicace

Au nom de Dieu le tout puissant et le très miséricordieux par la grâce duquel on a pu réaliser ce travail que je dédie:

A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour: **Mes très chers parents** dont le soutien m'ont toujours aidé à réussir dans la vie, j'espère qu'ils sont fiers de moi, car je suis fier d'avoir des tels parents.

A ma grand-mère que Dieu la protège et lui prête une bonne santé et une longue vie.

A mes chères sœurs et mon cher frère, à qui je souhaite beaucoup de réussite et de succès dans leur vie.

A celle qui m'a écoutée, encouragée et aidée tout au long de mon parcours scolaire: ma très chère et unique tante **Leila**.

Et bien sûr à mes chères collègues **Widad** et **Oumaima**.

A toute personne chère à mon cœur.

Wafa

Résumé

A l'heure actuelle la demande croissante en biosorbants pour des procédés de protection de l'environnement est très importante, et suscite une nouvelle approche de la recherche non conventionnelle simple à mettre en œuvre et moins coûteuse.

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux, a eu pour l'objectif d'étudier des biosorbants issus des déchets agricoles : les coquilles de châtaigne, qui ont subi une activation chimique par NaOH, pour le traitement des eaux usées chargées en colorant cationique (bleu de méthylène).

Il est important de noter que les quantités d'adsorbant, le temps de contact et le pH doivent être optimisés expérimentalement pour obtenir une efficacité d'élimination maximale du BM. De plus, le processus peut être influencé par les caractéristiques spécifiques des coquilles de châtaigne activées dont : la densité apparente, la porosité, l'humidité, le pH et le pH au point charge nulle.

Les essais d'adsorption ont montré une élimination du BM remarquable entre 60 et 150 minutes par les adsorbants utilisés. En outre, l'étude de l'isotherme montre que le modèle de Langmuir et Freundlich décrit bien le processus de l'adsorption du BM sur les coquilles de châtaigne activées. Les modèles cinétiques : pseudo premier ordre, pseudo second ordre ont été utilisés pour analyser les données obtenues pour l'adsorption du bleu de méthylène. Les résultats ont indiqué que le pseudo deuxième ordre est la meilleure corrélation pour les données d'adsorption.

Mots clés : Adsorption, coquilles de châtaigne, activation, bleu de méthylène.

Abstract

At present, the growing demand for biosorbents for environmental protection processes is very important, and is giving rise to a new approach to unconventional research that is simple to implement and less expensive.

This study, which is part of the general framework of water depollution, aimed to study biosorbents from agricultural waste: chestnut shells, which have undergone chemical activation by NaOH, for the treatment of water loaded with cationic dye (methylene blue).

It is important to note that the amounts of adsorbent, the contact time and the pH must be optimized experimentally to obtain maximum MB removal efficiency. In addition, the process can be influenced by the specific characteristics of the activated chestnut shells including: bulk density, porosity, humidity, pH, and pH at zero point.

Adsorption tests have shown remarkable elimination of MB between 60 and 150 minutes with the adsorbents used. In addition, the study of the isotherm shows that the model of Langmuir and Freundlich describes well the process of the adsorption of BM on the activated chestnut shells. Kinetic models: pseudo first order, pseudo second order were used to analyze the data obtained for the adsorption of methylene blue. The results indicated that the pseudo second order is the best correlation for the adsorption data.

Keywords: Adsorption, chestnut shells, activation, methylene blue.

ملخص

في الوقت الحالي، تزايد الطلب على المواد بيولوجية امتصاصية لعمليات حماية البيئة هو أمر هام جدًا ويثير نهجًا جديدًا للبحث غير التقليدي السهل التنفيذ وأقل تكلفة.

تندرج هذه الدراسة في إطار تلوث مياه، دراسة المواد الممتصة الناتجة عن النفايات الزراعية: قشور الكستناء التي تم معالجتها كيميائيًا بواسطة NaOH، لمعالجة مياه المحملة بصبغة الكاتيون (أزرق الميثيلين). من المهم أن نلاحظ أنه يجب تحسين كميات العامل الممتص وزمن الاتصال وقيمة الأس الهيدروجيني تجريبيًا للحصول على أقصى كفاءة في إزالة صبغة الكاتيون.

بالإضافة إلى ذلك، يمكن أن تتأثر العملية بالخصائص الخاصة لقشور الكستناء المفعلة مثل الكثافة الظاهرة، المسامية، الرطوبة، قيمة الأس الهيدروجيني وقيمة الأس الهيدروجيني عند النقطة المحايدة .

أظهرت تجارب الامتصاص إزالة ملحوظة لأزرق الميثيلين في الفترة بين 60 و 150 دقيقة بالمواد الماصة المستخدمة. علاوة على ذلك، أظهرت دراسة الايزوثيرم أن نموذجي لنجمير وفرندليتس يصفان جيدًا عملية امتصاص صبغة الكاتيون على قشور الكستناء المفعلة. تم استخدام النماذج الحركية: النموذج الأول الزائف والنموذج الثاني الزائف لتحليل البيانات المحصلة عن امتصاص أزرق الميثيلين. أشارت النتائج إلى أن النموذج الثاني الزائف هو أفضل تطابق للبيانات الامتزاز.

الكلمات المفتاحية : امتزاز، قشور الكستناء، تفعيل، أزرق الميثيلين.

Liste des figures

Chapitre I : Généralité sur les colorants

Figure I.1	Structure chimiques des colorants azoïques.	5
Figure I.2	Structure chimiques des colorants triphénylméthanes.	6
Figure I.3	Structure chimiques des colorants anthraquinoniques.	6
Figure I.4	Structure chimiques des colorants indigoïdes.	7
Figure I.5	Structure chimiques des phtalocyanines.	7
Figure I.6	Structure chimiques des colorants nitrés et nitrosés.	7
Figure I.7	Structure chimiques des colorants xanthènes.	8

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

Figure II.1	Représentation particulière de l'adsorption.	16
Figure II.2	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.	18
Figure II.3	Classification des isothermes d'adsorption (Gaz-solide).	20
Figure II.4	Classes des isothermes d'après Gilles et al (Liquide-solide).	21
Figure II.5	Modèle d'une monocouche.	23
Figure II.6	La châtaigne.	32

Chapitre III : Matériels et méthodes

Figure III.1	La châtaigne.	35
Figure III.2	Les coquilles de châtaigne après lavage et séchage.	35
Figure III.3	Les étapes d'activation des coquilles de châtaigne.	36
Figure III.4	Les coquilles de châtaigne activées après broyage et tamisage.	36
Figure III.5	Détermination du point de charge nulle du CCH1NaOH. (T=19°C)	40
Figure III.6	Détermination du point de charge nulle du CCH2NaOH. (T=19°C)	41
Figure III.7	Détermination du point de charge nulle du ECH2NaOH. (T=19°C)	41
Figure III.8	Une solution mère du BM.	42
Figure III.9	Solutions diluées du BM.	43
Figure III.10	Spectrophotomètre UV/visib de marque Shimadzu (UV1900i)	44
Figure III.12	Courbe d'étalonnage de BM.	45

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les coquilles de châtaignes activées

Figure IV.1	Variation de la concentration du BM en fonction du temps du CCH1NaOH. (T=20°C)	50
Figure IV.2	Variation de la concentration du BM en fonction du temps du CCH2NaOH. (T=20°C)	50
Figure IV.3	Variation de la concentration du BM en fonction du temps du ECH2NaOH. (T=20°C)	51

Figure IV.4	Variation de la masse du CCH1NaOH. (T=18°C)	54
Figure IV.5	Variation de la masse du CCH2NaOH. (T=18°C)	54
Figure IV.6	Variation de la masse de l'ECH2NaOH. (T=18°C)	55
Figure IV.7	Effet du pH sur CCH1NaOH. (T=18°C)	57
Figure IV.8	Effet du pH sur CCH2NaOH. (T=18°C)	57
Figure IV.9	Effet du pH sur ECH2NaOH. (T=18°C)	58
Figure IV.10	Isotherme d'adsorption de BM sur CCH1NaOH. (T=19°C)	61
Figure IV.11	Isotherme d'adsorption de BM sur CCH2NaOH. (T=19°C)	61
Figure IV.12	Isotherme d'adsorption de BM sur ECH2NaOH. (T=19°C)	62
Figure IV.13	Linéarisation du Langmuir d'Isotherme d'adsorption du BM sur CCH1NaOH.	64
Figure IV.14	Linéarisation du Langmuir d'Isotherme d'adsorption du BM sur CCH2NaOH.	64
Figure IV.15	Linéarisation du Langmuir d'Isotherme d'adsorption du BM sur ECH2NaOH.	65
Figure IV.16	Linéarisation du Freundlich d'Isotherme d'adsorption du BM sur CCH1NaOH.	66
Figure IV.17	Linéarisation du Freundlich d'Isotherme d'adsorption du BM sur CCH2NaOH.	66
Figure IV.18	Linéarisation du Freundlich d'Isotherme d'adsorption du BM sur ECH2NaOH.	67

Figure IV.19	Model pseudo premier ordre de l'adsorption du BM sur CCH1NaOH.	69
Figure IV.20	Model pseudo premier ordre de l'adsorption du BM sur CCH2NaOH.	69
Figure IV.21	Model pseudo premier ordre de l'adsorption du BM sur ECH2NaOH.	70
Figure IV.22	Model pseudo deuxième ordre de l'adsorption du BM sur CCH1NaOH.	71
Figure IV.23	Model pseudo deuxième ordre de l'adsorption du BM sur CCH2NaOH.	71
Figure IV.24	Model pseudo deuxième ordre de l'adsorption du BM sur ECH2NaOH.	72
Figure IV.25	Variation de la concentration du BM en fonction du temps du mélange des masses.	74
Figure IV.26	Model pseudo premier ordre de l'adsorption du BM sur le mélange des masses.	75
Figure IV.27	Model pseudo deuxième ordre de l'adsorption du BM sur le mélange des masses.	76
Figure IV.28	Model d'Elovich de l'adsorption du BM sur le mélange des masses.	77

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralité sur les colorants

Tableau I.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.	4
Tableau I.2	Propriétés physico-chimique du bleu de méthylène.	12

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

Tableau II.1	Différences entre physisorption et chimisorption.	17
Tableau II.2	Composition en matière sèche de la coque du fruit de la châtaigne.	33

Chapitre III : Matériels et méthodes

Tableau III.1	La densité apparente de CCH1NaOH, CCH2NaOH et ECH2NaOH.	37
Tableau III.2	Porosité de CCH1NaOH , CCH2NaOH et ECH2NaOH.	38
Tableau III.3	Taux d'humidité de CCH1NaOH, CCH2NaOH et ECH2NaOH.	39
Tableau III.4	pH de la solution surnageante. (T=19°C)	39
Tableau III.5	pH du point de charge nulle de CCH1NaOH , CCH2NaOH et ECH2NaOH. (T=19°C).	40
Tableau III.6	pHze du CCH1NaOH, CCH2NaOH et ECH2NaOH.	41
Tableau III.7	Absorbance en fonction des concentrations.	45

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les coquilles de châtaignes activées

Tableau IV.1	Variation de concentration de BM en fonction du temps pour CCH1NaOH. (T=20°C)	48
Tableau IV.2	Variation de concentration de BM en fonction du temps pour CCH2NaOH. (T=20°C)	49
Tableau IV.3	Variation de concentration de BM en fonction du temps pour ECH2NaOH. (T=°C)	49
Tableau IV.4	Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption. (T=18°C)	53
Tableau IV.5	Influence de pH de l'adsorbant sur l'adsorption. (T=18°C)	56
Tableau IV.6	Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale pour CCH1NaOH. (T=19°C)	59
Tableau IV.7	Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale pour CCH2NaOH. (T=19°C)	60
Tableau IV.8	Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale pour ECH2NaOH. (T=19°C)	60
Tableau IV.9	Valeurs des modèles Langmuir et Freundlich de BM sur CCH1NaOH, CCH2NaOH et ECH2NaOH.	67
Tableau IV.10	Valeurs des modèles cinétique sur CCH1NaOH, CCH2NaOH et ECH2NaOH.	72
Tableau IV.11	Variation de concentration de BM en fonction du temps du mélange des masses. (T=19°C)	73

Tableau IV.12	Model cinétique pseudo premier ordre pour le mélange des masses.	74
Tableau IV.13	Model cinétique pseudo deuxième ordre pour le mélange des masses.	75
Tableau IV.14	Model d'Elovich ordre pour le mélange des masses.	76
Tableau IV.15	Valeurs des modèles cinétique sur le mélange des masses.	77

Liste des abréviations

Symbole	Abréviation	Unité
A	Absorbance.	
BM	Bleu de méthylène.	
C	Partition Constante.	
C.I	Color Index.	
C ₀	Concentration initiale.	(mg/l)
CCH1NaOH	Coquilles de châtaigne activées par 1N de NaOH.	
CCH2NaOH	Coquilles de châtaigne activées par 2N de NaOH.	
C _e	Concentration à l'équilibre.	(mg/l)
C _t	Concentration à l'instant t.	(mg/l)
DL50	La dose létale.	
H	Haute affinité.	
I	l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.	
I ₀	L'intensité du faisceau de référence.	
K ₁	Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre.	(min ⁻¹)
K ₂	Constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre.	(g.min ⁻¹ /mol)
K _F	Constante de Freundlich.	

K_L	Coefficient d'adsorption de Langmuir.	(l/mg)
L	Langmuir.	
m	Masse.	(g) ou (mg)
n	Intensité d'adsorption.	
pH	Potentiel d'hydrogène.	
pHpzc	Potentiel d'hydrogène au point zéro charge.	
Q_e	Quantité d'adsorption à l'équilibre.	(mg/g)
Q_m	Quantité maximale adsorbée.	(mg/g)
Q_t	Capacité d'adsorption à l'instant t.	(mg/g)
R	Rendement d'adsorption.	(%)
R^2	Coefficient de corrélation.	
S	Sigmoïde.	
SPD	Sous-produits de chloration.	
T	temperature	(°C)
t	Temps.	(min)
UV-Vis	Ultraviolet visible.	
V	Volume.	(ml)
α	Taux d'adsorption initiale.	(mg.min ⁻¹ /g)
β	Constant de desorption.	(g/mg)

ϵ	Coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde.	(l/mol.cm)
λ	Longueur d'onde.	(nm)
l	L'épaisseur de la cuve.	(cm)

Symbole	Nomenclature
Al(OH) ₃	Trihydroxyde d'aluminium.
Al ₂ O ₃	Oxyde d'aluminium.
Ca(OH) ₂	Hydroxyde de calcium.
CO ₂	Dioxyde de carbone.
H ₂ O	Eau.
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène.
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique.
H ₄ SiO ₄	Acide silicique.
HCl	Chlorure d'hydrogène.
HNO ₃	Acide nitrique.
K ₂ MnO ₄	Manganate de potassium.
Na ₂ CO ₃	Carbonate de sodium.
Na ₂ S ₂ O ₄	Hydrosulfite de sodium.
NaCl	Chlorure de sodium.

NaOH Hydroxyde de sodium.

SiO₂ Dioxyde de silicium.

Table des matières

Remerciements

Dédicace

Résumé

Abstract

ملخص

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale 1

Chapitre I : Généralité sur les colorants

I.1 Introduction 3

I.2 Historique 3

I.3 Définition 3

I.4 Structure chimique des colorants 3

I.5 Classification des colorants 4

I.5.1 Classification chimique 5

I.5.1.1 Les colorants azoïques 5

I.5.1.2 Les colorants triphénylméthanes	5
I.5.1.3 Les colorants anthraquinoniques	6
I.5.1.4 Les colorants indigoïdes	6
I.5.1.5 Les phtalocyanines	7
I.5.1.6 Les colorants nitrés et nitrosés	7
I.5.1.7 Les colorants xanthènes	8
I.5.2 Classification tinctoriale	8
I.5.2.1 Colorants acides ou anioniques	8
I.5.2.2 Colorants basiques ou cationiques	8
I.5.2.3 Colorants à complexe métallique	8
I.5.2.4 Colorants réactifs	9
I.6 Utilisation et application des colorants	9
I.7 Toxicité des colorants	9
I.7.1 Les dangers évidents	10
I.7.2 Les dangers à long terme	10
I.8 Bleu de méthylène	11
I.8.1 Définition de bleu de méthylène (BM)	11
I.8.2 Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène	12
I.8.3 Domaines d'application du bleu de méthylène	12

I.8.4 Toxicité du bleu de méthylène	13
I.8.5 Procédés de traitements des rejets liquides colorés	13
I.8.5.1 Physique	14
I.8.5.2 Chimique	14
I.8.5.3 Biologique	14
I.9 Conclusion	14

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

II.1 Introduction	15
II.2 Le phénomène d'adsorption	15
II.2.1 Historique	15
II.2.2 Définition	15
II.3 Les différents types d'adsorption	16
II.3.1 Adsorption physique ou physisorption	16
II.3.2 Adsorption chimique ou chimisorption	16
II.4 Description du mécanisme d'adsorption	17
II.5 Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption	18
II.5.1 Les éléments les plus importants affectant l'adsorption	19
II.5.1.1 Effet de masse	19

II.5.1.2 Effet de PH	19
II.5.1.3 Effet de vitesse d'agitation	19
II.5.1.4 Effet de température	19
II.5.1.5 Effet de la concentration	19
II.6 Isothermes d'adsorption	20
II.6.1 Classification des isothermes	20
II.6.2 Modélisation des isothermes d'adsorption	22
II.6.2.1 Isotherme de Langmuir	23
II.6.2.2 Isotherme de Freundlich	24
II.7 Cinétique d'adsorption	25
II.7.1 Modèle de pseudo-premier ordre	25
II.7.2 Modèle de pseudo deuxième ordre	26
II.7.3 Modèle d'Elovich	27
II.8 Domaine d'application de l'adsorption	27
II.9 Adsorbants	28
II.9.1 Les types d'adsorbants	28
II.9.1.1 Adsorbants inorganiques	28
II.9.1.2 Charbon actif	29
II.9.1.3 Biosorbants	29

II.10 Conclusion	33
------------------	----

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1 Introduction	34
III.2 Matériels et appareillage	34
III.2.1 Matériels	34
III.2.2 Appareillages	34
III.2.3 Produits Utilisée	35
III.3 Méthodologie expérimentale	35
III.3.1 La préparation de l'adsorbant (coquille de châtaigne)	35
III.3.2 Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants	37
III.3.2.1 Détermination de la densité apparente	37
III.3.2.2 Détermination de la porosité	37
III.3.2.3 Détermination de la teneur en eau	38
III.3.2.4 Détermination du pH	39
III.3.2.5 pH au point charge nulle	39
III.3.3 Caractérisation de bleu de méthylène	42
III.3.3.1 Préparation de solution mère de bleu de méthylène	42
III.3.3.2 Préparation des solutions diluées	42

III.3.3.3 Méthode d'analyse-Spectrophotométrie UV-Visible	43
III.3.3.4 Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max})	44
III.3.3.5 Etalonnage du colorant	45
III.4 Conclusion	46

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les coquilles de châtaignes activées

IV.1 Introduction	47
IV.2 Détermination du temps de contact	47
IV.3 Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du BM	52
IV.3.1 Influence de la masse sur l'adsorption du BM	52
IV.3.2 Influence de pH sur l'adsorption du BM	55
IV.4 Etude des isothermes d'adsorption	59
IV.5 Modélisation des isothermes d'adsorption	63
IV.5.1 Modèle de Langmuir	63
IV.5.2 Modèle de Freundlich	65
IV.6 Modélisation cinétique d'adsorption	68
IV.6.1 Pseudo premier ordre	68
IV.6.2 Pseudo deuxième ordre	70
IV.7 Mélange des adsorbants (CCH1NAOH, CCH2NAOH et ECH2NAOH)	73

IV.7.1 Modélisation cinétique d'adsorption	74
IV.7.1.1 Pseudo premier ordre	74
IV.7.1.2 Pseudo deuxième ordre	75
IV.7.1.3 Model d'Elovich	76
IV.8 Conclusion	78
Conclusion générale	79
Références bibliographiques	

Introduction générale

Introduction générale

La pollution des eaux est un problème mondial majeur qui a des conséquences néfastes sur l'environnement et la santé humaine. Les activités industrielles, agricoles et domestiques sont souvent responsables de la libération de substances toxiques dans les cours d'eau, les lacs et les océans. Parmi ces substances, les colorants présents dans les eaux usées industrielles constituent un défi particulier en raison de leur toxicité et de leur persistance dans l'environnement.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes.

Face à ce problème, il est crucial de trouver des méthodes efficaces pour éliminer les colorants des eaux, l'adsorption est une technique largement utilisée pour éliminer les contaminants organiques de l'eau. Elle implique l'interaction physique entre les molécules du contaminant et la surface d'un matériau adsorbant, ce qui permet de les séparer de la solution aqueuse. Dans cette optique, de nombreux chercheurs ont exploré l'utilisation de différents matériaux adsorbants pour éliminer les colorants des eaux.

Les coquilles de châtaigne, un sous-produit agricole abondant et peu coûteux, ont récemment suscité un intérêt croissant en tant que matériau adsorbant potentiel. Elles présentent plusieurs caractéristiques intéressantes, telles que leur disponibilité en grande quantité, leur faible coût et leur composition chimique complexe qui comprend des groupes fonctionnels favorables à l'adsorption des colorants.

L'objectif de notre travail, est d'étudier l'efficacité de l'adsorption des coquilles de châtaigne de la région ouest de la wilaya de SKIKDA (ALGERIE), pour éliminer ce colorant de l'eau. Ce travail est présenté sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale. La première partie est subdivisée en deux chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les colorants, leurs structures, classifications et leurs toxicités, puis on donnera également un détail sur le bleu de méthylène, ses propriétés physico-chimiques, sa toxicité pour les eaux et pour l'environnement.

- Le deuxième chapitre est consacré au phénomène de l'adsorption, une étude détaillée est présentée en définissant tous les types d'adsorption et les mécanismes d'adsorption.

La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale. Nous présentons les techniques et les protocoles expérimentaux utilisés ainsi que la technique d'analyse.

- Dans le troisième chapitre, nous donnons le protocole expérimental concernant la préparation et l'activation des coquilles de châtaigne ainsi que leurs caractérisations.
- Le quatrième chapitre concerne l'étude de l'élimination du bleu de méthylène par adsorption et sur les différents résultats expérimentaux obtenus. Ainsi que leurs discussions.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

Chapitre I

Généralité sur les colorants

I.1 Introduction

Les colorants sont des substances utilisées pour apporter de la couleur à une grande variété de produits. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries: textile, encre, plastique, cosmétique, tannerie..., leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement.

I.2 Historique

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858; aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyers and colorists » (UK) et par «American Association of textile chemists and colorists » noté (color Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles que : leur formule chimique, leur couleur ,leur nuance et leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [1].

I.3 Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux.

Les matières colorantes se caractérisent par l'absorption sélective des rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) par des chromophores.. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [2].

I.4 Structure chimique des colorants

La structure chimique joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturé et aromatiques. Une molécule type de colorant est constituée de trois parties, c'est-à-dire un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant.

- **Le groupement chromophore** : Il permet une absorption importante de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Il représente, par conséquent, la portion responsable de la couleur du composé. Pour les colorants organiques, les trois chromophores les plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'antraquinone (tableau I.1).
- **Le groupement auxochrome** :
L'auxochrome est donc la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support (tableau I.1). Si la fréquence d'absorption est diminuée, l'effet est dit bathochrome. L'absorption se déplace alors vers les grandes longueurs d'onde (vers l'infra-rouge). Cependant, l'effet est dit hypsochrome, si la fréquence d'absorption. L'association, dans une molécule de colorant organique, entre des chromophores et des auxochromes donne un chromogène [3].

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.5 Classification des colorants

Il existe trois classifications

- **Classification chimique** : Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique plus précisément de la nature des groupements chromophores
- **Méthode d'application** : textiles, papier, cuir, matières plastiques, ect ...
- **classification tinctoriale** : Selon la couleur

I.5.1 Classification chimique

I.5.1.1 Les colorants azoïques

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe $-N=N-$. Ce chromophore a été découvert par P. Griess en 1858. Suivant le nombre de chromophore azo rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bis-azoïques et les poly-azoïques. Ces colorants sont produits en général par diazotation d'amines aromatiques et par réaction de copulation avec des amines aromatiques ou des phénols. Ces réactions offrent un très grand nombre de possibilités de liaisons entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des colorants azoïque qui comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente 50% [5,6] environ de la production mondiale de colorants. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [4].

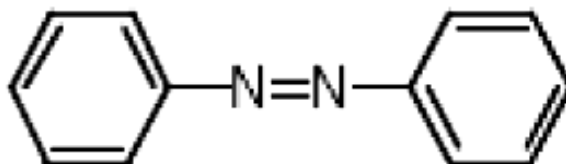


Figure I.1 : Structure chimiques des colorants azoïques [7].

I.5.1.2 Les colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

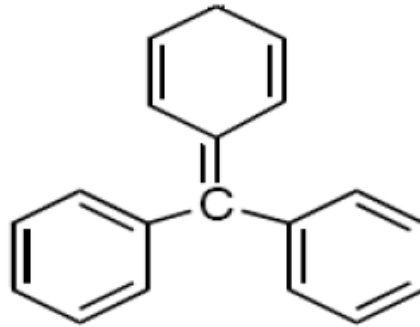


Figure I.2 : Structure chimiques des colorants triphénylméthanes [7].

I.5.1.3 Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyesters, acétate et tri-acétate de cellulose.

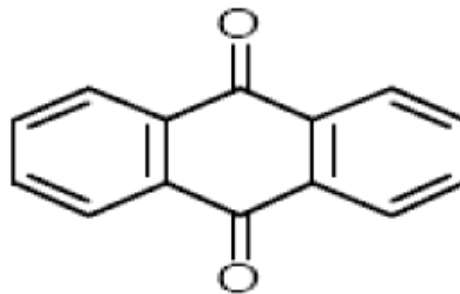


Figure I.3 : Structure chimiques des colorants anthraquinoniques [7].

I.5.1.4 Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorant sindigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [8,9].

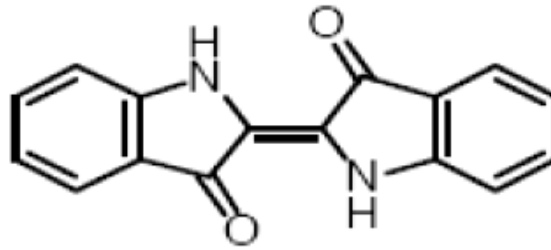


Figure I.4 : Structure chimiques des colorants indigoïdes [7].

I.5.1.5 Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, ect).

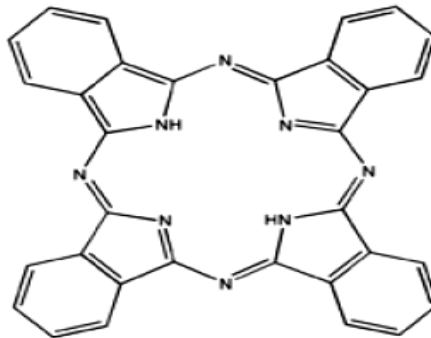


Figure I.5 : Structure chimiques des phtalocyanines [7].

I.5.1.6 Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitées 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 (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

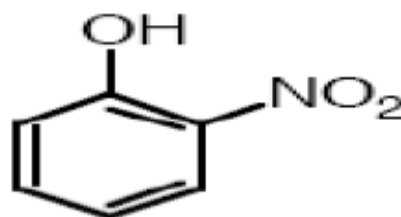


Figure I.6 : Structure chimiques des colorants nitrés et nitrosés [7].

I.5.1.7 Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [10,11].

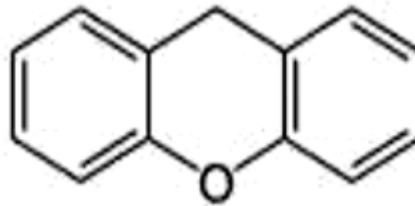


Figure I.7 Structure chimiques des colorants xanthènes [7].

I.5.2 Classification tinctoriale

I.5.2.1 Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [11,12].

I.5.2.2 Colorants basiques ou cationiques

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [12,13]. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

I.5.2.3 Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel

traité avant teinture la fibre. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [12].

I.5.2.4 Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de types triaziniques ou vinylsulfones assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. Ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [11, 14, 15].

I.6 Utilisation et application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [16].

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I.7 Toxicité des colorants

Les effluents des industries textiles dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, leur confère un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant des perturbations dans les différents

mécanismes naturels existant dans la flore (diminution du pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (décimation d'une certaine catégorie de poissons, de microorganismes...). Dans ces conditions, la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Une (DL50) signifie la mort de 50% d'espèces animales testés en expérimentation. Les dangers liés aux rejets textiles sont pour une part à court terme (dangers évidents) et d'autre part, à long terme [17].

I.7.1 Les dangers évidents

- **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 aquatique. 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.
- **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 [18] 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.
- **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. [19] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6} \text{ g.L}^{-1}$. 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

- **La persistance** : les colorants organiques synthétiques sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle [20]. 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 substituant ;
- ✓ Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants tels que les groupements alkyles.
- **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.
- **Sous produits de chloration (SPD)** : Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalogénométhane (THM) [21]. dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de mg.L^{-1} . Les SPD sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.


I.8 Bleu de méthylène

I.8.1 Définition de bleu de méthylène (BM)

Le bleu de méthylène est une molécule organique de formule brute $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$. Il est aussi appelé méthylthioninium ou chlorure de tétraméthylthionine [22]. Le bleu de méthylène, ou chlorhydrate de tétraméthylthionine, dont la base est une base ammonium, est obtenu par l'action de l'oxyde d'argent ; cette base a été appelée bleu Borrel par LAVERAN. Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone [23]. Il se conserve au moins un an en flacon bien fermé [23].

I.8.2 Propriétés physico-chimique du bleu de méthylène

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimique du bleu de méthylène [22], [24], [25].

Nom	Bleu de méthylène
Famille	Colorants Basiques
Nom Chimique	phenazathionium-3,7-bis (diméthylamino)-chlorhydrateou chlorure de tétraméthylthionine
Classe	diarylméthane - thianizinique ; colorant cationique
Formule Chimique	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Structure	
Etat physique	Solide
Colore index	Basic Blue 9
Masse molaire (g/mol)	319,86
Hydrosolubilité	Soluble (à 20°C)
Point de fusion °C	180
pH	5,9
pKa	3,8

I.8.3 Domaines d'application du bleu de méthylène

Les principaux domaines d'application du bleu de méthylène [24]

- Teinture de la soie et de la laine (0,3 à 2% environ), des fibres cellulosiques ;
- Cuirs et peaux (remontage des nuances) ;
- Coloration du papier dans la masse, au trempé (papier crépon), par pulvérisation ;
- Teintes à l'alcool ;

- Coloration de produits chimiques : acide sulfurique (jusqu'à 20 g/l), acide acétique (pur ou dilué), acide phosphorique, acide formique... ;
- Marquages de produits chimiques cationiques ou non ioniques (10 à 100 g/m³) ;
- Réactif de laboratoire et d'analyse médicale ;
- Coloration fugace de poudres destinées à la cuisson (le colorant disparaît à la chaleur) ;
- Produits phytosanitaires ;
- Aquariophilie : traitement de la maladie des points blancs des poissons (ichtyol), à raison de 0,5 à 2 mg/l d'eau maximum.

I.8.4 Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [25], dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [26]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux [27]. L'exposition aigue à ce produit causera :

- **Exposition externe** : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [28];
- **Par l'inhalation** : respiration rapide ou difficile [28] et augmentation de la fréquence cardiaque [29] ;
- **Par l'ingestion** : irritation de l'appareil gastro-intestinal [28], nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [30].

I.8.5 Procédés de traitements des rejets liquides colorés

Le traitement des effluents colorés est une étape essentielle pour prévenir la pollution de l'eau et garantir le respect des normes environnementales. Les effluents colorés proviennent de diverses industries telles que l'industrie textile, l'industrie chimique, l'industrie papetière, etc. Les colorants présents dans ces effluents peuvent être toxiques, persistants et causer des dommages à l'écosystème aquatique. Les techniques de dépollution [31,32] se divisent en trois types :

I.8.5.1 Physique

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation et sédimentation) ;
- Adsorption ;
- Osmose inverse et filtration ;
- Incinération.

I.8.5.2 Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydant tel que NaOH et H₂O₂) ;
- Réduction (Na₂S₂O₄) ;
- Méthodes de complexations ;
- Résine échangeuse d'ions.

I.8.5.3 Biologique

- Traitement aérobie ;
- Traitement anaérobie.

I.9 Conclusion

En conclusion, bien que les colorants jouent un rôle important dans notre société en ajoutant de la couleur et de la créativité à nos produits, il est essentiel de prendre en compte les conséquences de leur utilisation sur l'environnement, en particulier en ce qui concerne la pollution de l'eau. En adoptant des pratiques responsables et durables, nous pouvons minimiser l'impact des colorants sur les ressources en eau et préserver la santé des écosystèmes aquatiques.

Chapitre II

Généralité sur l'adsorption et les adsorbants

II.1 Introduction

L'adsorption est un processus largement utilisé dans de nombreux domaines. Elle offre une méthode efficace pour éliminer les contaminants ou récupérer des substances précieuses. Différents types d'adsorbants sont utilisés en fonction des applications spécifiques. Les adsorbants couramment utilisés comprennent des matériaux tels que le charbon actif, les matériaux inorganiques et les biosorbants.

II.2 Le phénomène d'adsorption

II.2.1 Historique

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20ème siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce à la connaissance scientifique [33].

II.2.2 Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. C'est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses (figure II.1). On appelle généralement « adsorbat » l'entité chimique qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe l'adsorbat. L'adsorption d'une substance sur la surface d'un solide dépend principalement des propriétés texturales et structurales de ce dernier, et en particulier le nombre et la forme des pores ainsi que la nature des fonctions de surface. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat [34].

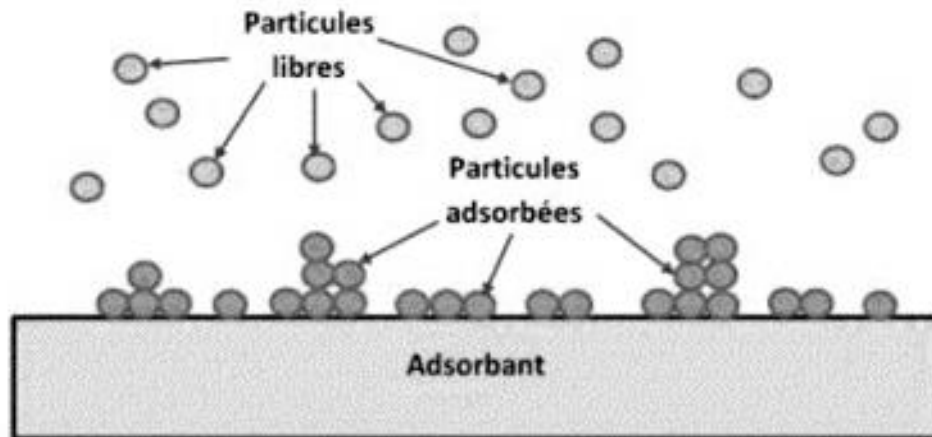


Figure II.1 : Représentation particulaire de l'adsorption [35].

II.3 Les différents types d'adsorption

Suivant la nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention, deux types d'adsorptions sont distingués : L'adsorption physique et l'adsorption chimique [36], [37].

II.3.1 Adsorption physique ou physisorption

Aussi connue sous le nom d'adsorption de Van Der Waals, la physisorption est un processus réversible qui se caractérise par des énergies faibles entre les molécules d'adsorbant composant la matrice solide et le substrat. Ce phénomène est favorisé par un abaissement de température puisqu'il consiste essentiellement dans la condensation des molécules sur la surface du solide [38].

II.3.2 Adsorption chimique ou chimisorption

Aussi connue sous le nom d'adsorption activée, celle-ci résulte d'une interaction chimique avec une formation d'une liaison chimique (covalente ou ionique) entre les molécules de l'adsorbant et l'adsorbat, générant ainsi de fortes énergies d'adsorption à haute température [39]. En effet la chimisorption se caractérise par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites très spécifiques de l'adsorbant.

Tableau II.1 Différences entre physisorption et chimisorption [38], [40].

Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaisons type Van Der Waals	Liaisons chimiques
Equilibre rapide dans l'établissement entre la phase adsorbée et le milieu adsorbant	Equilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu adsorbant
Température du processus relativement faible	Température du processus plus élevée
Chaleur d'adsorption faible (inférieur à 40Kcal/mol)	Chaleur d'adsorption comparable aux chaleurs des réactions chimiques (supérieur à 40Kcal/mol)
Désorption facile	Désorption assez difficile
Réversibilité relativement facile	Irréversible

II.4 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se traduit de façon globale par la baisse de la concentration en un ou plusieurs éléments de la phase liquide; elle est aussi le résultat de la succession de plusieurs étapes intermédiaires. En effet, pour que l'adsorbat termine son parcours fixé à un site adsorbant, il faut qu'il ait franchi au moins quatre étapes énumérées comme suit (figure II.2) [41]:

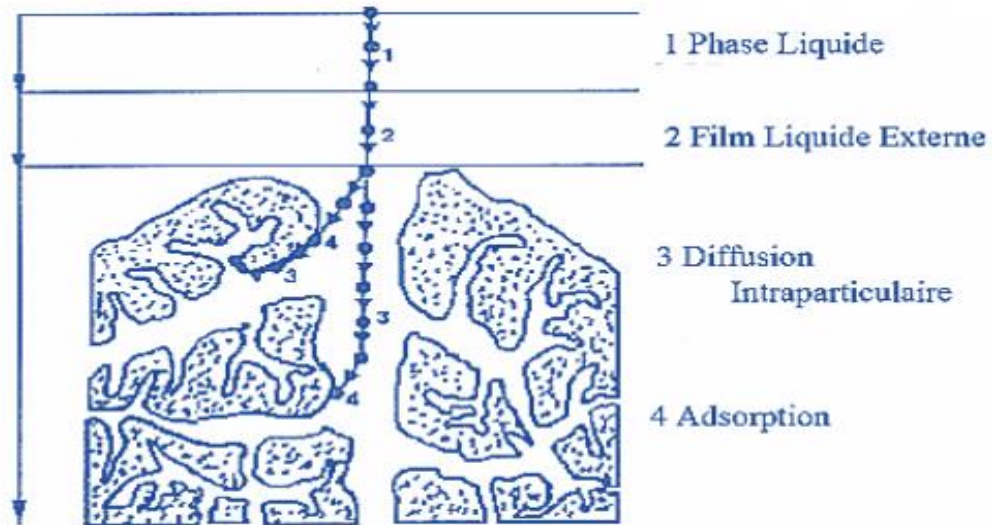


Figure II.2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [42].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

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

II.5 Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- Les caractéristiques de d'adsorbant: polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles;
- Les caractéristiques de l'adsorbat: polarité, solubilité et poids moléculaire ; Les paramètres physico-chimiques du milieu; Température et pH. [43]

II.5.1 Les éléments les plus importants affectant l'adsorption

Il existe de nombreux paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'un colorant sur un support dont les principaux sont :

II.5.1.1 Effet de masse

L'influence de la masse de l'adsorbant a été rapportée pour de nombreux systèmes. La quantité d'adsorbat fixée à la surface de l'adsorbant est étroitement liée à la masse et à la granulométrie de l'adsorbant. Plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente et plus la quantité adsorbée augmente. [44]

II.5.1.2 Effet de PH

Le pH est un facteur important dans toute étude chimique telle que l'étude cinétique de l'absorption car il peut affecter à la fois la structure des adsorbants et sur le mécanisme d'adsorption. [45]

II.5.1.3 Effet de vitesse d'agitation

L'agitation peut avoir une influence sur la distribution des molécules du soluté dans la solution. Elle permet une bonne homogénéisation entre l'adsorbat et l'adsorbant de la suspension de façon à atteindre plus rapidement l'état d'équilibre. [45]

II.5.1.4 Effet de température

Les processus d'adsorption ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'avec une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimie sorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption. [46]

II.5.1.5 Effet de la concentration

La différence dans les concentrations de l'adsorbat affecte définitivement le processus d'adsorption en plus de plusieurs autres conditions où il y a une concentration compatible avec certaines conditions.

II.6 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique[47]. Elles permettent essentiellement :

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

II.6.1 Classification des isothermes

Brunauer et al (1943) [48] ont répertorié six types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz tandis que Giles et Smith (1974) [49] en ont répertorié quatre dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide: les allures sont présentées sur les figures II.3 et II.4.

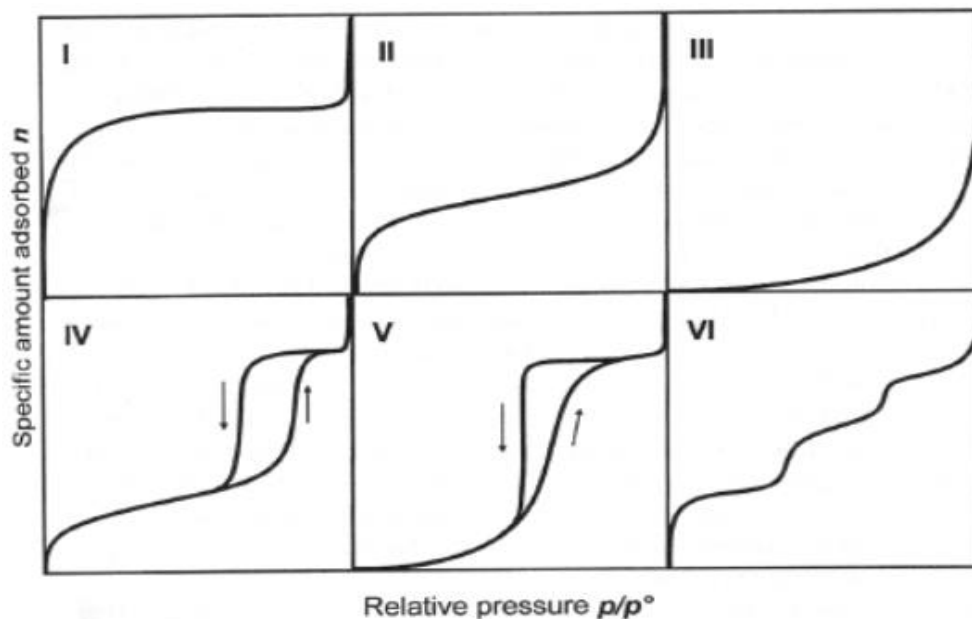


Figure II.3 : Classification des isothermes d'adsorption (Gaz-solide) [50].

- **Les isothermes de type I** : sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli ;
- **Les isothermes de type II** : correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe) ;
- **Les isothermes de type III** : indiquent la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes ;
- **L'isotherme de type IV** : peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées ;
- **L'isotherme de type V** : traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes (forte interaction entre les adsorbats), l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide tant faible ;
- **L'isothermes de type VI** : présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

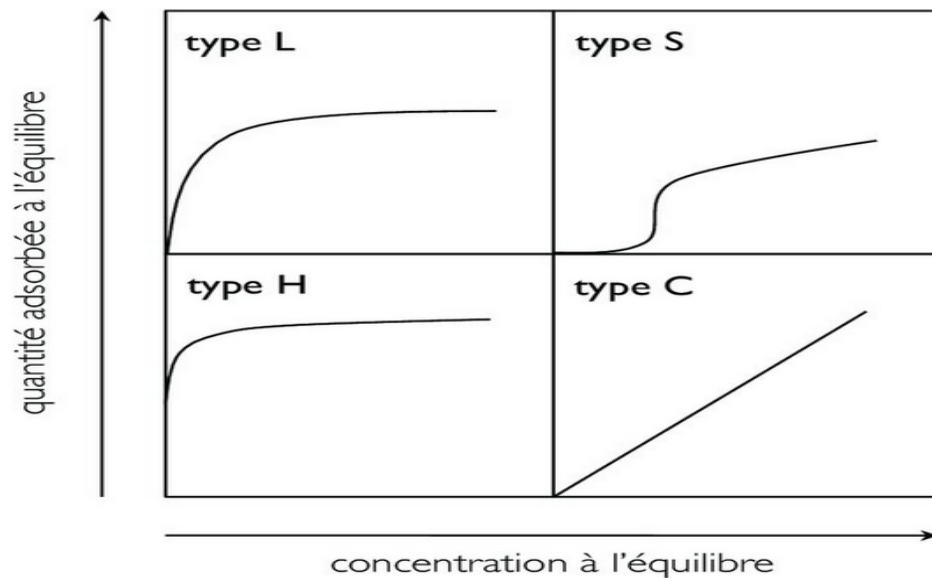


Figure II.4 : Classes des isothermes d'après Gilles et al (Liquide-solide) [49].

- **Courbes du type S :** Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée ;
- **Courbes de type 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 comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat ;
- **Courbes de type 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 ;
- **Courbes de type 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.6.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée et la concentration de la solution à l'équilibre. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme isothermes. En règle générale, de telles isothermes sont traitées par plusieurs modèles, parmi lesquels on peut citer le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

II.6.2.1 Isotherme de Langmuir

En 1916, Irving Langmuir a édité une nouvelle isotherme qui porte encore son nom. C'est une isotherme dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène (figure II.5).

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes [51,52] :

- La surface de l'adsorbant est uniforme, c'est-à-dire tous les emplacements d'adsorption sont égaux (Énergétiquement homogène) ;
- Les molécules adsorbées n'agissent pas les une sur l'autre. (Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées) ;
- Toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme ;
- À adsorption maximale seulement une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées ;
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité ;
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule ;
- La réaction d'adsorption est réversible.

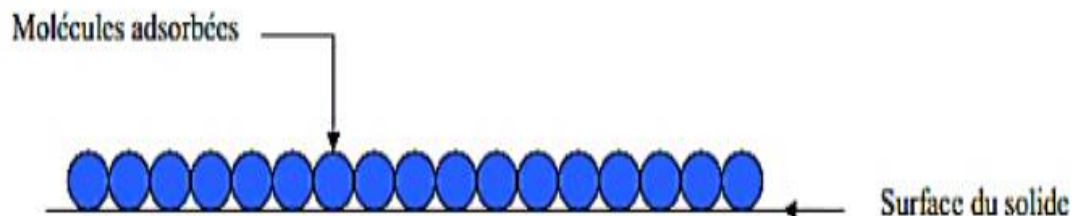


Figure II.5 : Modèle d'une monocouche [53].

Le modèle de Langmuir s'exprime sous la forme suivante :

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

Avec :

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

Q_m : quantité maximale pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g) ;

C_e : concentration à l'équilibre en soluté de la solution (mg/l) ;

K_L : coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg).

Cette équation est linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (\text{II.2})$$

II.6.2.2 Isotherme de Freundlich

Dans ce modèle, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimité. Ainsi contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum. C'est une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption [54].

Elle se présente sous la forme :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

K_F : est appelé constante de Freundlich. Elle donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi ;

n : intensité d'adsorption ;

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L).

L'utilisation des logarithmes décimaux permettent d'obtenir une forme linéarisée de l'équation, comme suit :

$$\ln Q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (\text{II.4})$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du

composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [42], [55]:

- $1/n=1$ l'isotherme est linéaire de type C ;
- $1/n > 1$ l'isotherme est convexe de type S ;
- $1/n < 1$ l'isotherme est concave de type L ;
- $1/n \ll 1$ l'isotherme est de type H.

Par ailleurs ils ont rapporté que si [56], [57]:

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile.
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile.
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

II.7 Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention [58].

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à l'intérieur des particules de l'adsorbant. Ils permettent aussi de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre.

Parmi les plus connus dans la littérature, nous allons citer trois modèles cinétiques lors de notre travail : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle d'Elovich.

II.7.1 Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren [59] a été établi pour l'adsorption en phase liquide. Il s'applique dans plusieurs systèmes liquide-solide. Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à un 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 [60], [61]. Il n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption et suggère que l'adsorption est réversible. Ce modèle s'exprime selon la forme différentielle suivante [62]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{II.5})$$

Avec :

Q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (m /g) ;

Q_t : la capacité d'adsorption au temps t (mg/ g) ;

t : le temps de contact (min) ;

K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

Après intégration, la formule (II.5) devient logarithmique et s'écrit comme suit :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - K_1 \cdot t \quad (\text{II.6})$$

Où, K_1 est la pente de la droite $\ln(Q_e - Q_t)$ versus t, et $\ln Q_e$ est l'ordonnée à l'origine.

II.7.2 Modèle de pseudo deuxième 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 [58]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques 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. La vitesse de réaction de pseudo second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante [63]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.7})$$

Avec :

K_2 : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/mol/min).

En intégrant l'équation (II.7) entre les instants initiaux (à $t = 0$, $Q_t = 0$) et finaux, on obtient la relation suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad (\text{II.8})$$

La quantité adsorbée Q_e et la constante de vitesse K_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite t/Q_t versus t .

II.7.3 Modèle d'Elovich

Le modèle cinétique d'Elovich décrit l'adsorption chimique sur des adsorbants hétérogènes. L'équation d'Elovich est généralement exprimée comme suit [64] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (\text{II.9})$$

Avec :

α : le taux d'adsorption initiale (mg/g/min) ;

β : la constante de désorption (g/mg) liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption.

Pour les conditions aux limites : $Q_t = 0$ à $t = 0$ et $Q_t = Q_t$ à $t = t$, et avec $\alpha \cdot \beta \gg 1$, l'équation devient :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{II.10})$$

II.8 Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [65] :

- Séchage;
- Traitement des huiles;
- Traitement des gaz;
- Industrie textile;
- Décoloration et traitement des eaux.

II.9 Adsorbants

II.9.1 Les types d'adsorbants

Les matériaux adsorbants sont des solides poreux, naturels ou synthétiques, se présentant sous forme de granulés, de poudre ou de solide filés. Ces matériaux sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique qui détermine la quantité de substance fixée par unité de masse du solide. La majorité des solides sont des adsorbants, mais seulement ceux qui possèdent une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés de traitement des eaux. Parmi ces matériaux, on distingue les adsorbants inorganiques (gel de silice, zéolites, alumines et argiles activées), les charbons actifs et les biosorbants [66].

II.9.1.1 Adsorbants inorganiques

Certaines études ont montré l'applicabilité de matériaux inorganiques tels que la silice, les zéolites, les alumines et les argiles activées comme adsorbants pour l'élimination de la pollution organique et inorganique [66].

a) Les argiles

Les argiles désignent un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$). Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbants [67].

b) Le gel de silice

On appelle silice la forme naturelle du dioxyde de silicium (SiO_2). Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si OH conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m^2/g [68].

c) L'alumine activée

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [68].

d) Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés dont la structure de la cellule unitaire consiste en un assemblage tétraédrique d'oxydes de silicium et d'aluminium. Elles présentent une forte affinité pour l'eau ce qui diminue leur efficacité en traitement d'air chargé en composés organiques volatils, l'air étant presque toujours humide. Pour le traitement des composés organiques volatils, on utilise des zéolithes hydrophobes qui ne contiennent pas ou très peu d'aluminium (silicate). La structure cristalline forme des cavités avec des fenêtres d'entrée de taille calibrée de l'ordre de grandeur des dimensions des molécules. Ces fenêtres jouent le rôle des mailles d'un tamis d'où l'autre nom des zéolithes [69].

II.9.1.2 Charbon actif

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils ont diverses applications notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface ainsi que Ce sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne. Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction des précurseurs (matériau de départ) et de la méthode d'activation. Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grains, poudre, ou fibre (pouvant se présenté sous forme de tissu ou feutre) [67].

II.9.1.3 Biosorbants

L'idée d'utiliser des substances naturelles appelées bio-adsorbants (bioproduits, biopolymères) pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'ils sont utilisés en Inde, en Afrique et en Chine pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans [70]. Elles sont abondantes,

renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives. La liste des bio-adsorbants est extrêmement variée : on peut citer la tourbe, les résidus agricoles comme les écailles de noix de coco, les rejets de l'industrie du bois comme les sciures, les biomasses constituées de microorganismes vivants ou morts, les biopolymères ou encore les algues et les plantes aquatiques. En effet, une des propriétés intéressantes de ces substances concerne leur aptitude à interagir avec d'autres molécules grâce à une structure chimique particulière, qui permet d'entrevoir des capacités à complexer, chélater ou adsorber.

- **Biosorbants non modifiés**

Les bioadsorbants non traités permettent de piéger les polluants organiques ou inorganiques sans aucune transformation préalable. Ces différents matériaux permettent de diminuer de façon importante le coût de préparation par rapport au charbon actif en raison de l'absence de traitements thermiques et/ou chimiques avec une consommation d'énergie très faible et l'absence de rejets de CO₂ liés à l'activation de la surface du charbon.

La capacité d'adsorption élevée de certains biomatériaux a été attribuée à la présence de chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives [66].

- **Biosorbants modifiés (ou traités)**

Bien que les biosorbants ont montré des résultats prometteurs pour l'élimination de plusieurs polluants, leur utilisation présente encore des limites, notamment leur faible capacité d'adsorption lorsqu'ils sont utilisés sous forme brute et la libération de composants organiques entraînant une forte demande chimique et biologique en oxygène et du carbone organique total [71]. Pour surmonter ces limitations, les matériaux sont généralement activés chimiquement pour améliorer leurs propriétés et leurs performances.

Les méthodes de modification comprennent le traitement basique (NaOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂), le traitement acide (HCl, HNO₃, H₂SO₄, acide tartrique, acide citrique, acide formique), l'utilisation des solutions de composés organiques (formaldéhyde, épichlorhydrine, méthanol) et des agents oxydants (H₂O₂, K₂MnO₄, Oxyde de propylène) [72].

Le traitement chimique des biomatériaux ne facilite pas seulement l'extraction des composés organiques solubles des matériaux lignocellulosiques, mais modifie également les propriétés chimiques de surface du produit final [73].

a) Les biosorbants issus des déchets agricoles

Les déchets résultants de la transformation des matières premières, ont en général peu ou pas de valeur marchande [74]. Ces déchets constituent donc un gisement de masse renouvelable très important dont la valorisation a fait l'objet d'attention ces dernières années [75]. Plusieurs chercheurs ont indiqué l'importance économique de leur exploitation potentielle.

L'une des caractéristiques de ces déchets est leur richesse en matières organiques biodégradable qui permet leur valorisation éventuelle [76].

Parmi les déchets végétaux utilisés, citons l'écorce de pin, la bagasse de canne à sucre, les pulpes de betterave, noix de coco, les noyaux de dattes et d'olives, peaux de banane et de pomme de terre, le sagou, les coquilles des amandes, d'arachides, et de noix, les cosses de riz...etc. [77], [78].

Dans cette partie, nous présentons la valorisation d'un biosorbant sous son forme naturelle sans activation chimique ou modification physique, en l'occurrence : c'est La châtaigne.

b) La châtaigne

Le châtaignier (Lat. *Castanea*) est une petite espèce d'arbres de la famille des hêtres. Le bois, l'écorce et les feuilles contiennent de 6 à 14 % de tanins. Le châtaignier a longtemps été utilisé comme arbre fruitier. Les châtaignes sont riches en glucides et en protéines, elles sont frites et cuites au four, des additifs de haute qualité pour la farine. De plus, des produits de confiserie en sont obtenus.

Lors de la transformation des châtaignes, des déchets se forment sous forme de coques et de cloisons internes. La coque de la châtaigne n'a pas d'utilisation industrielle et commerciale importante, ce qui contribue à l'émergence d'un grave problème environnemental [79].



Figure II.6 : La châtaigne.

- **Les caractéristiques de la châtaigne**

Dans les travaux de recherche [5], il est indiqué que lors du traitement de la châtaigne, une grande quantité de déchets est générée, à savoir la coque intérieure, la coque extérieure et les feuilles. Les études des sous-produits de la châtaigne ont révélé un bon profil de substances biologiquement actives aux propriétés antioxydantes, anticancérigènes et cardioprotectrices. Après valorisation ces déchets agro-industriels peuvent être utilisés par d'autres industries, telles que pharmaceutique, alimentaire ou cosmétique [79].

La composition des coques des fruits de la châtaigne est déterminée dans les travaux de recherche [48], qui sont présentés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Composition en matière sèche de la coque du fruit de la châtaigne [80].

Ingrédients	Contenu %
Cellulose	19.2
Lignine	29.15
Lignine soluble	2.83
Teneur totale en sucre	33.82
monosaccharides	32.70
glycémie	19.23
galactose	2.98
xylose	6.45
arabinose	2.52
mannose	1.52

II.10 Conclusion

L'adsorption est une méthode efficace pour éliminer divers contaminants tels que les métaux lourds, les pesticides, les colorants, les produits pharmaceutiques, les hydrocarbures et les composés organiques volatils.

En conclusion, l'utilisation de biosorbants issus de déchets agricoles pour l'adsorption des colorants offre une approche prometteuse, durable, peu coûteuse, efficace et propre pour le traitement des eaux contaminées par ces composés.

Chapitre III

Matériels et méthodes

III.1 Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons donner en premier lieu un bref aperçu sur la procédure expérimentale suivie pour la réalisation de notre travail, on y trouve essentiellement la liste du matériel et appareillages utilisés, la méthode suivie pour la préparation des deux adsorbants issus des coquilles de châtaigne et ces caractérisations, le déroulement des expériences et la méthode d'analyse choisie. Le troisième adsorbant nous a été procuré. Tous les essais ont été réalisés au Laboratoire de Technologie et génie des procédés de l'université du 20 Août 1955 SKIKDA.

III.2 Matériels et appareillage

III.2.1 Matériels

- Becher ;
- Fioles (1000 ml, 250 ml, 100ml, 50 ml) ;
- Verre de montre ;
- Eprouvette graduée ;
- Barreaux magnétique ;
- Pipettes graduée;
- Tubes (5ml) ;
- Passoire ;
- Tamis ;
- Spatule.

III.2.2 Appareillages

- Thermomètre ;
- pH mètre ;
- Etuve ;
- Centrifugeuse ;
- Une balance analytique ;
- Plaque chauffante magnétique ;
- Agitateur mécanique ;
- Spectrophotomètre UV-visible Shimadzu type (UV 1900i).

III.2.3 Produits Utilisée

- Le bleu de méthylène (BM) ;
- L'eau distillée de PH=5,16 ;
- L'hydroxyde de sodium (NaOH) ;
- L'acide chlorhydrique (HCl) ;
- Chlorure de sodium (NaCl) .

III.3 Méthodologie expérimentale

III.3.1 La préparation de l'adsorbant (coquille de châtaigne)

Les échantillons adsorbants qui font l'objet de ce travail sont, les coquilles de châtaigne. La châtaigne a été collectée à partir d'un champ agricole situé dans la région de l'ouest de SKIKDA. Ces échantillons ont été préparés selon les étapes suivantes.



Figure III.1 : La châtaigne.

a) Lavage et séchage

Les coquilles de châtaigne ont été soigneusement rincées et lavés avec de l'eau pour éliminer la poussière et les impuretés, puis elles sont séchées à température ambiante



Figure III.2 : Les coquilles de châtaigne après lavage et séchage.

b) Activation coquille de châtaigne

Le matériau obtenu après séchage a subi une activation selon les étapes suivantes :

- Peser une masse de coquille de châtaigne ;
- Mettre dans un bécher de capacité 1L Une quantité de coquille de châtaigne puis Ajouter a un volume de NaOH 2N ou 1N;
- Agiter mécaniquement a 100 tr/min à température 70 °C pendant 2h ;
- Séparer et laver les coquilles récupérées ;
- Sécher dans l'étuve a 80 °C.

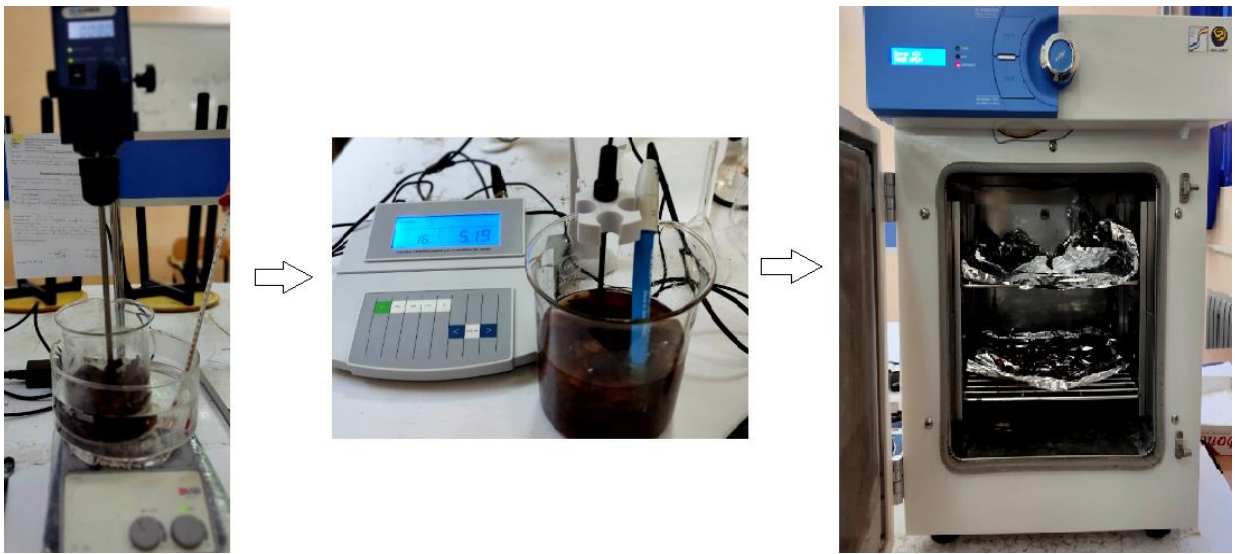


Figure III.3 : Les étapes d'activation des coquilles de châtaigne.

c) Broyage et tamisage

Le matériau obtenu après séchage a été broyé à l'aide d'un broyeur électrique jusqu'à l'obtention des particules de différents diamètres rendues homogène par un tamisage. Le résultat est une poudre fine. Les adsorbants obtenus sont nommés CCH1NaOH, CCH2NaOH ; ECH2NaOH.



Figure III.4 : Les coquilles de châtaigne activées après broyage et tamisage.

III.3.2 Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants

III.3.2.1 Détermination de la densité apparente

La densité apparente est l'ensemble des fractions solides et pores. Elle est déterminée par la méthode de l'éprouvette graduée.

- **Mode opératoire**

On pèse une éprouvette. Puis, on la remplit avec le solide jusqu'à 5 ml. Ensuite, on la repèse. La relation suivante permet la détermination la densité apparente.

$$D = \frac{P_1 - P_0}{5} \quad (\text{III.1})$$

P_1 : Le poids de l'éprouvette remplie ;

P_0 : Le poids de l'éprouvette vide.

Tableau III.1 : La densité apparente de CCH1NaOH, CCH2NaOH et ECH2NaOH.

	P_0 (g)	P_1 (g)	Densité
CCH1NaOH	34,4984	37,4984	0,667
CCH2NaOH	34,4984	37,2138	0,543
ECH2NaOH	34,4984	37,9491	0,690

III.3.2.2 Détermination de la porosité

La porosité est due à la présence dans la structure du solide des pores, de canaux et des cavités de différentes dimensions. Elle influence la diffusion des molécules à l'intérieur des solides. On la détermine suivant le mode opératoire ci-dessous.

- **Mode opératoire**

On met dans une éprouvette un volume de 1ml d'un solide . Puis, on ajoute du méthanol jusqu'à atteindre le volume de 2 ml dans l'éprouvette. La porosité (ϵ) est déterminée par la formule suivante :

$$\xi = \frac{V_1}{V_t} = \left(\frac{m_2 - m_1}{\rho} - V_2 \right) \div V_t \quad (\text{III.2})$$

Avec :

m_1 : Le poids de l'éprouvette remplie avec l'adsorbant ;

m_2 : Le poids de l'éprouvette remplie avec l'adsorbant et l'éthanol ;

$V_t = 2$ ml ;

$V_2 = 1$ ml ;

ρ (méthanol) = 0,79 g/cm³.

Tableau III.2 : Porosité de CCH1NaOH, CCH2NaOH et ECH2NaOH.

	m_1 (g)	m_2 (g)	Porosité
CCH1NaOH	35,12280	36,1483	0,145
CCH2NaOH	34,9749	36,2290	0,293
ECH2NaOH	34,9749	36,2000	0,275

III.3.2.3 Détermination de la teneur en eau

En contact permanent avec l'air ou par leurs stockages, les solides se chargent par une certaine humidité due à la diffusion des molécules d'eau dans la structure et sur la surface du solide. L'évaluation du taux d'humidité peut être indicative sur l'hydrophilie de ce solide.

- **Mode opératoire**

On met 100 mg de chaque adsorbant dans un creuset, on pèse, puis on met l'échantillon dans une étuve à 105 °C pendant une heure. Ensuite, on le laisse refroidir dans un dessiccateur pendant 30 minutes. Après, on le repèse. La relation ci-dessous permet d'obtenir le taux d'humidité relatif pour les trois adsorbants.

$$H \% = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100 \quad (\text{III.3})$$

P_1 : Le poids de l'adsorbant, avant séchage (g) ;

P_2 : Le poids de l'adsorbant, après séchage (g).

Tableau III.3 : Taux d'humidité de CCH1NaOH, CCH2NaOH et ECH2NaOH.

	P₁ (g)	P₂ (g)	H %
CCH1NaOH	0,1	0 ,0455	54,5
CCH2NaOH	0,1	0,0956	4,4
ECH2NaOH	0,1	0,0092	8

III.3.2.4 Détermination du pH

La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport de l'acidité lorsque le solide est en contact avec la solution.

- **Mode opératoire**

On introduit 100 mg de chaque adsorbant dans 100 ml d'eau distillée, dont le pH est de 5,16. On agite le mélange pendant 24 heures. Ensuite, on mesure le pH de la solution surnageante à l'aide d'un pH-mètre à la température ambiante. L'opération est répétée trois fois. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant

Tableau III.4 : pH de la solution surnageante. (T=19°C)

	pH
CCH1NaOH	6,50
CCH2NaOH	7,27
ECH2NaOH	7,70

III.3.2.5 pH au point charge nulle (pH_{pzc})

Le pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes [81].

Il permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un matériau adsorbant et de connaître selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. Le caractère acide

ou basique d'une surface est exprimé par son point isoélectrique. Si le pH de la solution est basique, la surface est acide et vice versa [82].

- ✓ Si le $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ alors la charge nette est positive
- ✓ Si le $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ alors la charge nette est négative

• **Mode opératoire**

Cinq solutions a 0,01 M de NaCl et de pH compris entre 2 et 12 (ajuste par ajout de NaOH et HCl et control par ph mètre) ont d’abord été préparé. 0,05 g de l adsorbant est mis en contact avec 50 ml de chaque des solutions, le mélange est mis sous agitations pendant 24 heures puis on mesure le pH de chaque solution.

Tableau III.5 : pH du point de charge nulle de CCH1NaOH, CCH2NaOH et ECH2NaOH. (T=19°C)

	pH initiale	2	4	6	10	12
pH finale	CCH1NaOH	3,12	4,18	6,10	8,20	8,77
	CCH2NaOH	3,70	6,728	6,62	8,67	10,10
	ECH2NaOH	3	6,12	7,63	8	8,86

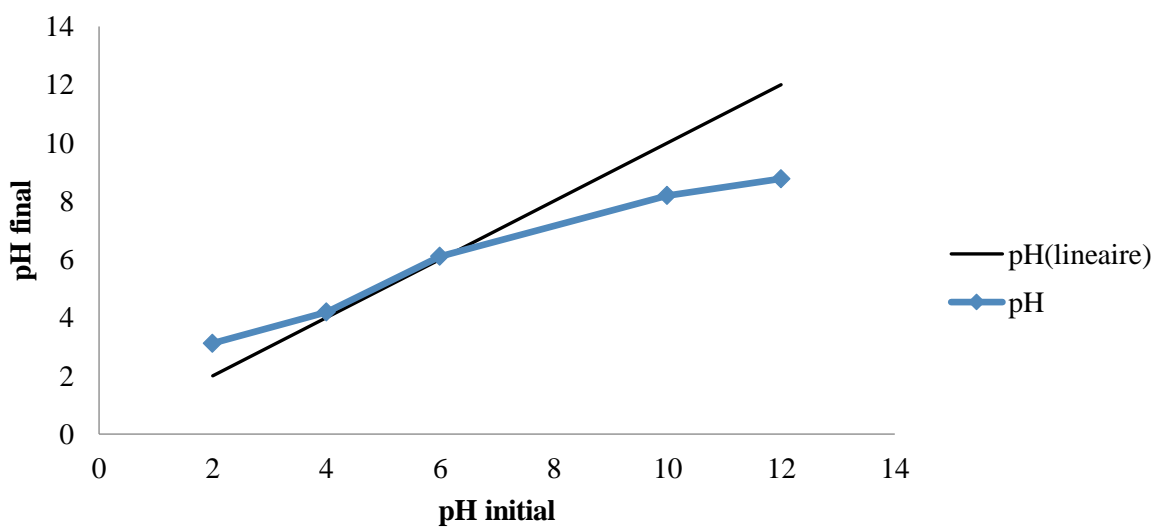


Figure III.5 : Détermination du point de charge nulle du CCH1NaOH. (T=19°C)

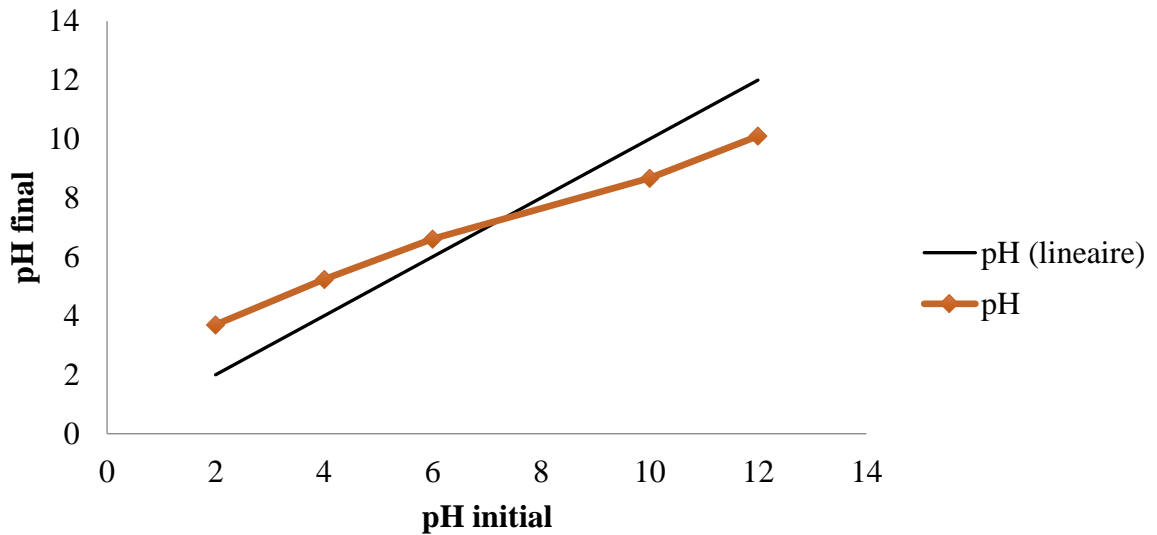


Figure III.6 : Détermination du point de charge nulle du CCH₂NaOH. (T=19°C)

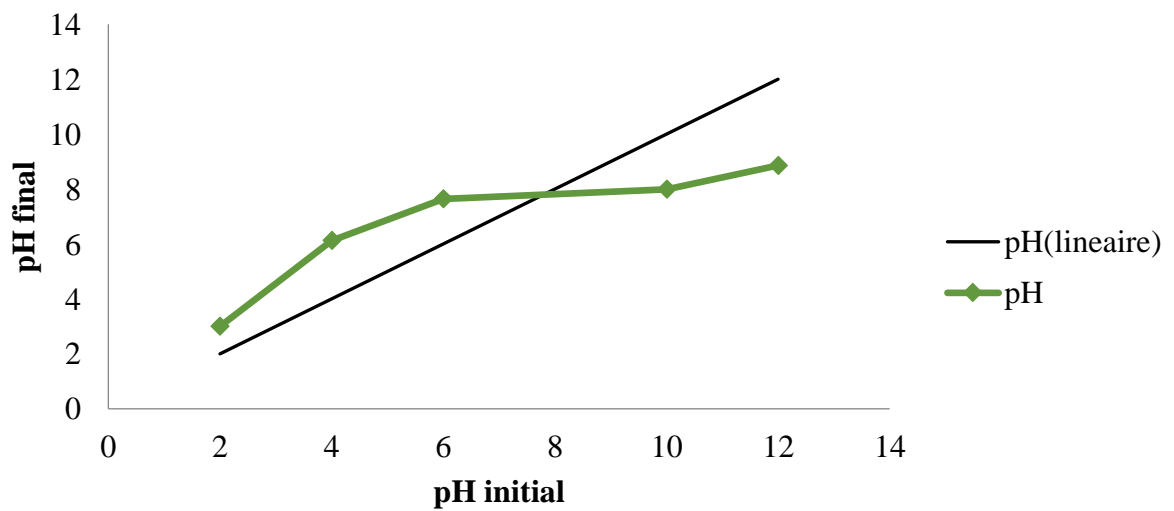


Figure III.7 : Détermination du point de charge nulle du ECH₂NaOH. (T=19°C)

Tableau III.6 : pH_{ze} du CCH₁NaOH, CCH₂NaOH et ECH₂NaOH. (T=19°C)

	pH _{pzc}
CCH ₁ NaOH	6
CCH ₂ NaOH	7,30
ECH ₂ NaOH	8

III.3.3 Caractérisation de bleu de méthylène

III.3.3.1 Préparation de solution mère de bleu de méthylène

La solution de colorant a été préparée en utilisant de l'eau fraîchement distillée. Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption, nous avons préparé un volume de 1000 ml et de concentration $C_0=100$ mg/l, nous avons pris 100 mg de bleu de méthylène (BM) et nous l'avons dilué avec l'eau distillée jusqu'à 1 litre dans une fiole jaugée. Ensuite nous avons effectué l'agitation à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 1h pour avoir une solution homogène (figure III.8).



Figure III.8 : Une solution mère du BM

III.3.3.2 Préparation des solutions diluées

Avant d'établir la courbe d'étalonnage pour le colorant par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire afin de déterminer la longueur d'ondes maximale d'adsorption, La courbe d'étalonnage du colorant a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles. Pour cela on a préparé plusieurs solutions à partir de la solution mère déjà préparée, les volumes suivants ont été prélevés de cette dernière en ml (1; 1,5; 2; 2,5) et chaque volume de

la solution est diluée jusqu'à 50 ml pour obtenir des concentrations connues (figure III.9). L'équation de dilution suivante a été utilisée:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (\text{III.4})$$

C_1 : concentration de la solution mère (mg/l) ;

C_2 : concentration de la solution fille (mg/l) ;

V_1 : volume de la solution mère à prélevé (ml) ;

V_2 : volume de la solution fille (ml).

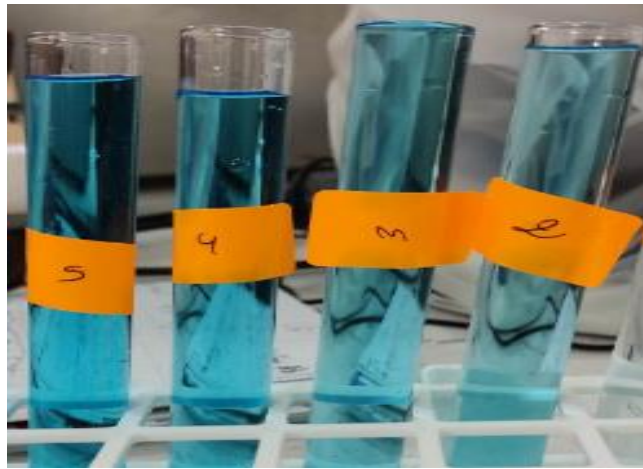


Figure III.9 : Solutions diluées du BM.

III.3.3.3 Méthode d'analyse-Spectrophotométrie UV-Visible

Le spectrophotomètre UV1900i est un spectrophotomètre UV-Vis double faisceau doté de la technologie de réseau de diffraction unique LO-RAY_LIGH de Shimadzu. Ce système dispose d'un logiciel interne qui le rend autonome. Il peut également être piloté par le logiciel de nouvelle génération LabSolutions UV-Vis [83].

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché.



Figure III.10 : Spectrophotomètre UV/visible de marque Shimadzu (UV1900i).

L'absorbance A de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation suivante :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{III.5})$$

Avec :

A : absorbance de la solution pour une longueur d'onde λ ;

I_0 : L'intensité du faisceau de référence ;

I : l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

La concentration en polluant dans l'échantillon est déduite de l'absorbance à l'aide de la loi de Beer-Lambert

$$A = \varepsilon.l.c \quad (\text{III.6})$$

ε : Coefficient d'absorption molaire (l/mol.cm) à la longueur d'onde λ ;

C : concentration molaire de l'espèce absorbante (mol/l) ;

l : L'épaisseur de la cuve (cm).

III.3.3.4 Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max})

Avant d'entamer l'étude cinétique sur le colorant, il est nécessaire de déterminer (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est maximale et on a vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert

pour le domaine de concentration étudié. La longueur d'onde du maximum d'absorption de BM est observée pour 663 nm.

III.3.3.5 Etalonnage du colorant

Les absorbances des solutions de bleu de méthylène précédemment préparées sont mesurées à 663 nm. Le tableau (III.7) illustre les résultats de cette mesure qui permet de tracer la courbe d'étalonnage montrée dans la figure (III.11).

Tableau III.7 : Absorbance en fonction des concentrations

C (mg/l)	0	2	3	4	5
A	0	0,383	0,551	0,741	0,913

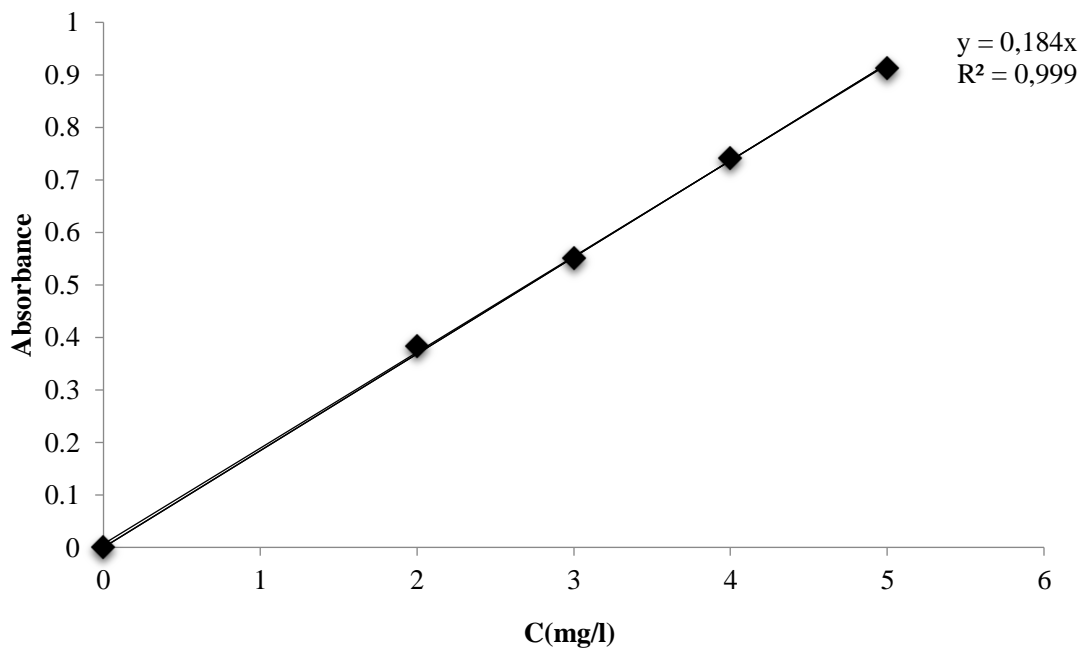


Figure III.12 : Courbe d'étalonnage de BM

La courbe expérimentale représentée sur la Figure III.12 a un coefficient de corrélation $R^2=0,999$. La valeur de R^2 proche de 1 vérifie bien la loi Beer-Lambert.

III.4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de décrire les caractéristiques du bleu de méthylène ainsi que les adsorbants utilisés dans notre partie expérimentale. Nous avons donné un détail sur la préparation des solutions synthétiques et le matériel utilisé.

Chapitre IV

**Etude de l'adsorption du bleu de
méthylène sur les coquilles de
châtaignes activées**

IV.1 Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité des coquilles de châtaigne activées pour épurer des solutions aqueuses contenant le colorant (bleu de méthylène). Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption : le temps de contact et la variation de masse et de pH de l'adsorbant. Puis, nous avons étudié les établissements de l'isotherme d'adsorption. Enfin, nous avons tenté d'appliquer différentes loi cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo first-ordre et second ordre.

IV.2 Détermination du temps de contact

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption du polluant bleu de méthylène sur les coquilles de châtaigne.

- **Mode opératoire**

Pour la détermination du temps de contact nécessaire, dans un bécher on introduit un volume de 500 ml de la solution du BM à une concentration de 10 mg/l et 0.25g pour chaque adsorbant. Le mélange est agité à 200 tr/min a température ambiante (T=20°C). On effectue des prélèvements de la solution à des intervalles de temps [5 min à 150 min], puis centrifuger pendant 10minutes dans une centrifugeuse et enfin analysé par la spectroscopie UV-Visible.

La capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$Q_t = (C_0 - C_t) * \frac{V}{m} \quad (IV.1)$$

Où :

Q_t : La quantité adsorbée à l'instant t (mg/g);

C_0 : La concentration initiale en colorant (mg/l);

C_t : La concentration en colorant à l'instant t (mg/l);

V : Le volume de la solution (ml);

m : La quantité de l'adsorbant en solution (g);

Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les coquilles de châtaignes activées

Les résultats obtenus sont présentés sur les tableaux IV.1, IV.2 et IV.3 et les figures IV.1, IV.2 et IV.3 ci-dessous.

Tableau IV.1 : Variation de concentration de BM en fonction du temps pour CCH1NaOH.
(T=20°C)

t (min)	C₀ (mg/l)	C_t (mg/l)	Q_t (mg/g)
0	10	10	0
5		8,487	3,026
10		2,0565	15,887
15		1,855	16,29
20		1,71	16,58
30		1,5885	16,823
60		1,224	17,552
90		1,4445	17,111
150		1,125	17,75

Tableau IV.2 : Variation de concentration de BM en fonction du temps pour CCH₂NaOH.
(T=20°C)

t (min)	C₀ (mg/l)	C_t (mg/l)	Q_t (mg/g)
0	10	10	0
5		1,6155	16,769
10		1,539	16,922
15		1,296	17,408
20		1,566	16,868
30		1,1475	17,705
60		0,882	18,236
90		0,8325	18,335
150		0,513	18,974
180		0,513	18,974

Tableau IV.3 : Variation de concentration de BM en fonction du temps pour ECH₂NaOH.
(T=20°C)

t (min)	C₀ (mg/l)	C_t (mg/l)	Q_t (mg/g)
0	10	10	0
5		5,553	8,894
10		4,428	11,144
15		4,3515	11,297
20		3,888	12,224
30		3,0825	13,835
60		2,2995	15,401
90		2,0565	15,887
150		1,6155	16,769

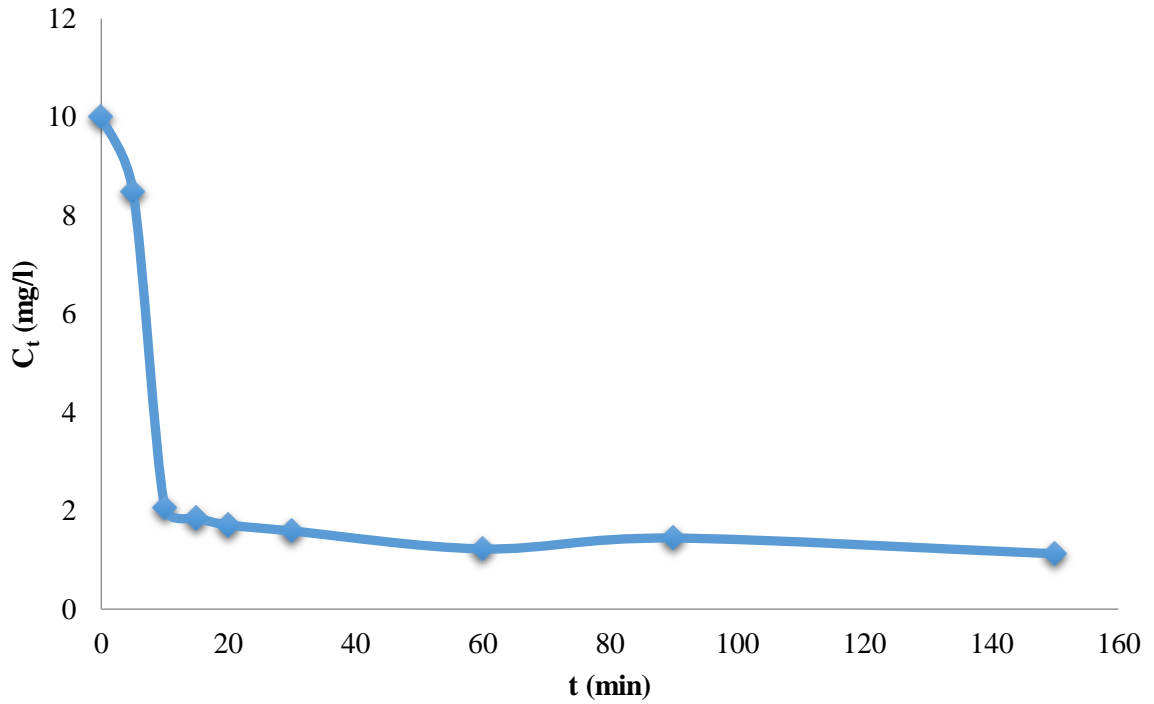


Figure IV.1 : Variation de la concentration du BM en fonction du temps du CCH1NaOH.
($T=20^{\circ}\text{C}$)

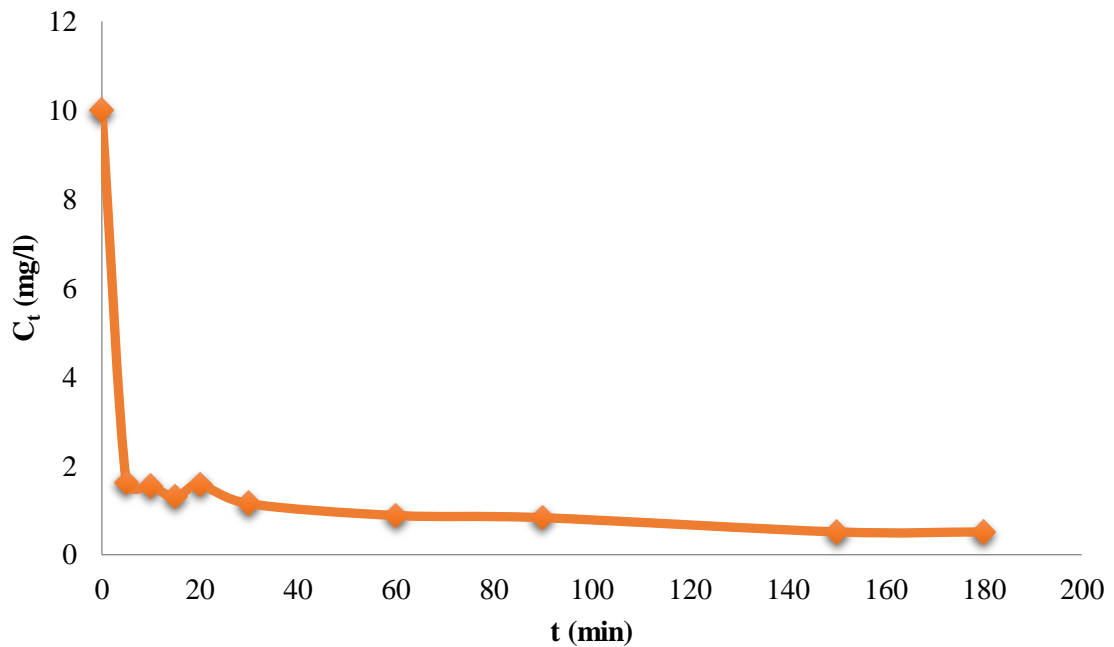


Figure IV.2 : Variation de la concentration du BM en fonction du temps du CCH2NaOH.
($T=20^{\circ}\text{C}$)

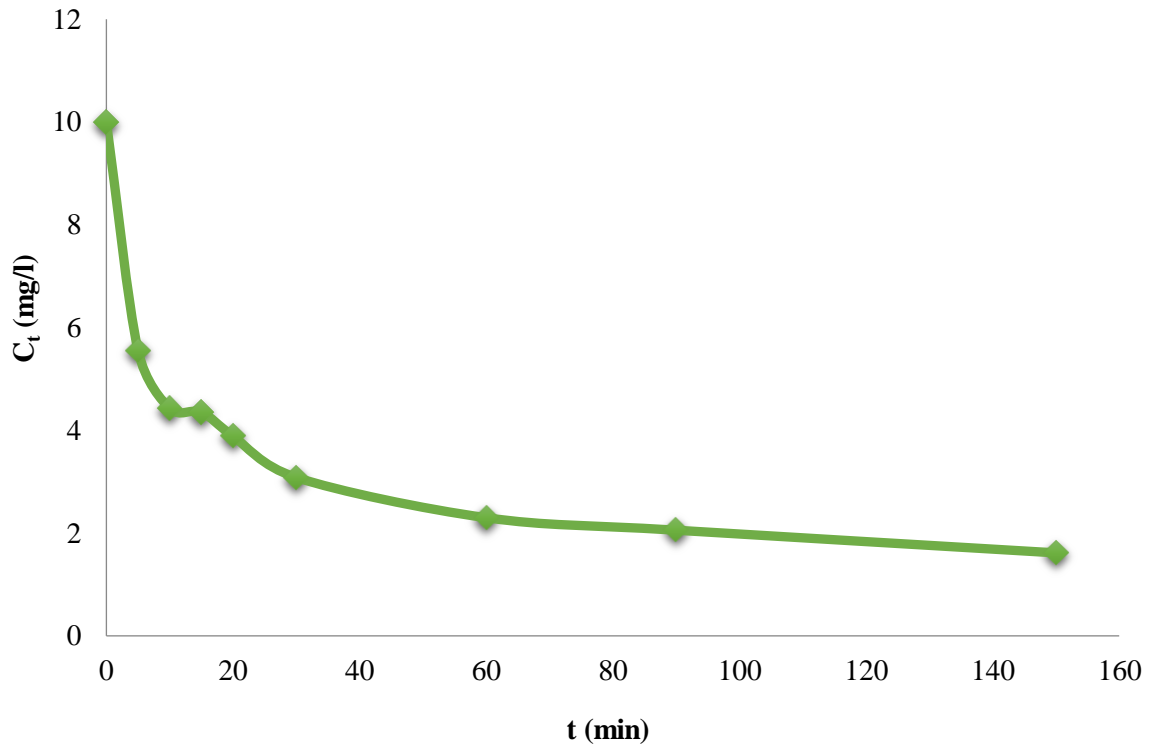


Figure IV.3 : Variation de la concentration du BM en fonction du temps du ECH2NaOH.
($T=20^{\circ}\text{C}$)

Discussion et Interprétation

Les résultats présentés sur les figures IV.1, IV.2 et IV.3. Montrent que la cinétique de fixation de BM sur les trois adsorbants est rapide, elle est augmentée instantanément dès les premiers minutes pour atteindre l'équilibre à environ 60 minutes pour CCH1NAOH et 150 min pour CCH2NAOH et ECH2NAOH.

Après ce temps et jusqu'à 150 minutes nous constatons que les courbes de rétention de BM sur les différents adsorbants peuvent se diviser en deux parties ; une partie correspondante à une phase très courte où la fixation est très rapide, et une phase longue où la quantité d'adsorption est relativement faible ; cette dernière est bien représentée par un palier.

La fixation rapide s'explique par la grande affinité entre adsorbant et adsorbat, par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de ces adsorbants et par le nombre important de

sites libres. Dans la deuxième partie l'adsorption atteint un équilibre où tous les sites deviennent occupés.

IV.3 Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du BM

IV.3.1 Influence de la masse sur l'adsorption du BM

L'un des paramètres qui affecte fortement la capacité d'adsorption est la quantité d'adsorbant présente dans la phase liquide, car elle détermine la capacité d'adsorbant pour une concentration initiale donnée de solution de colorant.

- **Mode opératoire**

L'effet de la masse d'adsorbant sur le taux d'élimination a été étudié à une température ambiante en mettant en contact 100 ml d'une solution de colorant de concentration 10 mg/l avec différentes doses d'adsorbant brute activées (0.01g ; 0.03g ; 0.05g ; 0.07g ; 0.1g). Après l'équilibre, le liquide surnageant a été séparé de l'adsorbant par centrifugation à 2500 tr/min pendant 10 min et son absorbance a été mesurée pour déterminer la concentration résiduelle du BM.

Le rendement d'adsorption du colorant bleu de méthylène a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$R\% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} * 100 \quad (IV.2)$$

Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau IV.4 et les figures IV.4, IV.5 et IV.6 ci dessous.

Tableau IV.4 : Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption. (T=18°C)

L'adsorbant	C₀ (mg/l)	m (g)	C_e (mg/l)	R %
CCH1NaOH	10	0,01	3,744	62,56
		0,03	1,114	88,86
		0,05	0,972	90,28
		0,07	1,01	89,9
		0,1	1,26	87,4
CCH2NaOH		0,01	2,304	76,96
		0,03	1,157	88,46
		0,05	0,586	94,14
		0,07	0,586	94,14
		0,1	0,527	94,73
ECH2NaOH		0,01	2	80
		0,03	1,673	83,27
		0,05	1,717	82,83
		0,07	1,793	82,07
		0,1	1,989	80,11

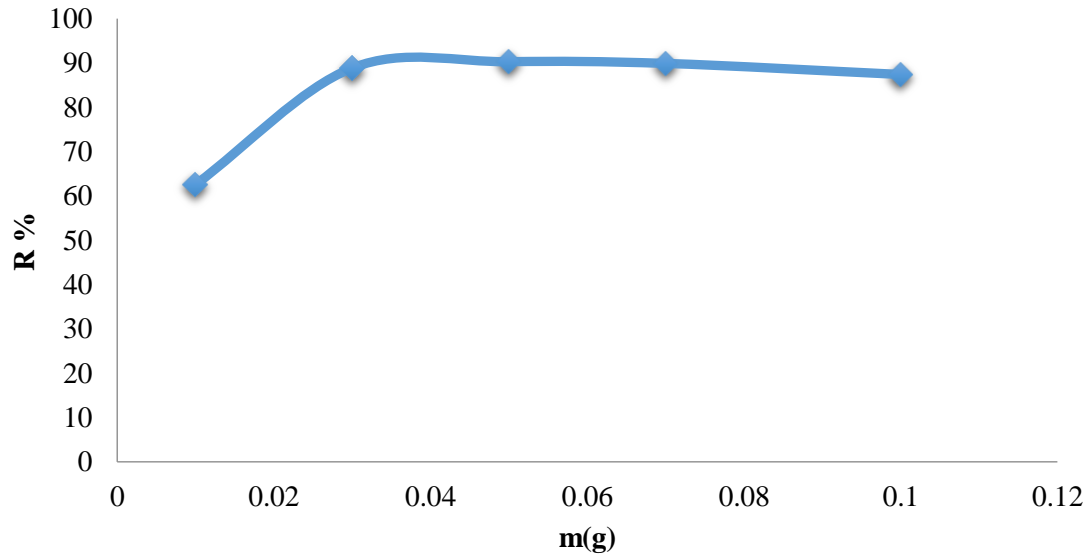


Figure IV.4 : Variation de la masse du CCH1NaOH. (T=18°C)

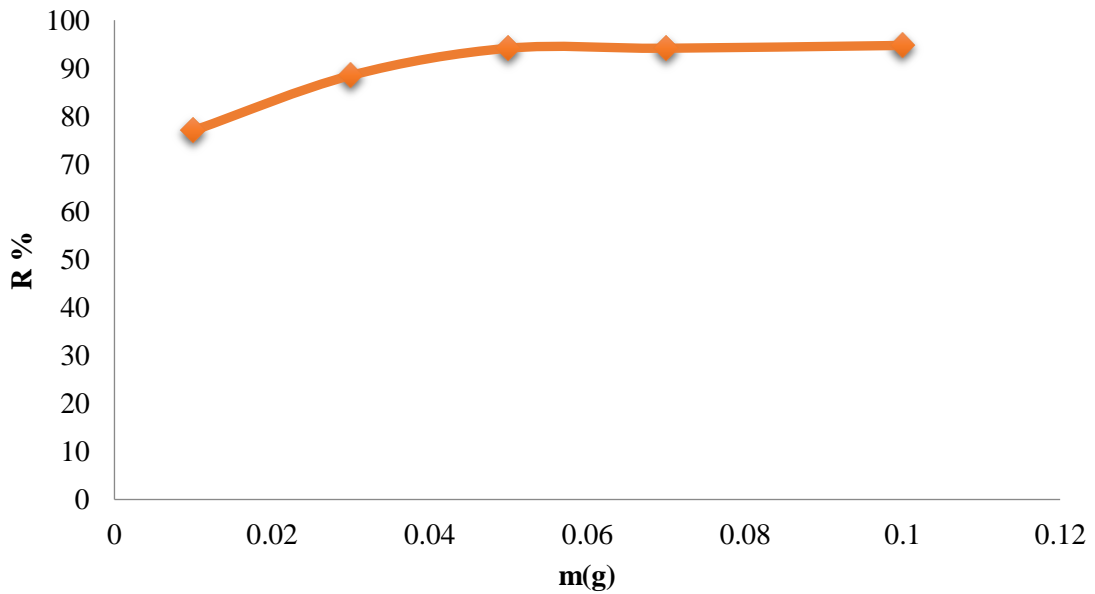


Figure IV.5 : Variation de la masse du CCH2NaOH. (T=18°C)

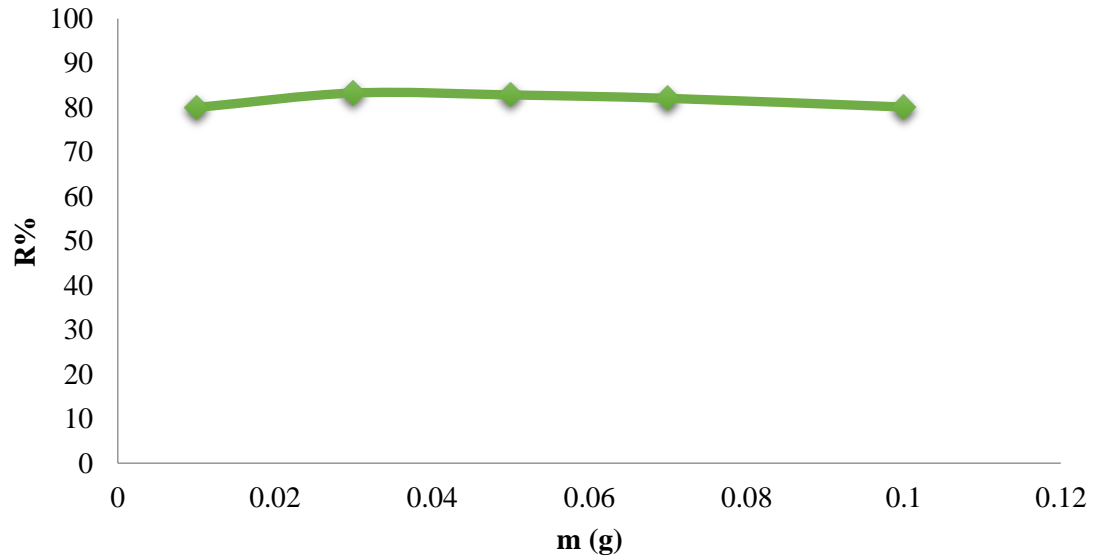


Figure IV.6 : Variation de la masse de l'ECH2NaOH. (T=18°C)

Discussion et Interprétation

Les figures IV.4, IV.5 et IV.6 ci-dessus montre l'effet de la masse de chaque adsorbant sur Le pourcentage du rendement d'adsorption.

Pour CCH1NaOH et CCH2NaOH montre que, plus la masse est importante, plus le pourcentage du rendement d'adsorption (R%) augmente comme on peut le voir jusqu'à atteindre la saturation à partir d'une valeur optimale.

On peut donc déduire que pour les trois supports étudiés il est recommandé de travailler avec cette valeur optimale de la masse qui est 0,05g ; 0,05g et 0,03 g pour CCH1NaOH, CCH2NaOH et ECH2NaOH respectivement.

IV.3.2 Influence de pH sur l'adsorption du BM

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

- **Mode opératoire**

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption en mettant en contact 100 ml de la solution de BM de concentration initiale 10 mg/l à différentes valeurs de pH (3; 5; 7; 10 et 12) avec 0,05g d'adsorbant jusqu'à le temps d'équilibre. L'ajustement du pH a été réalisé en y additionnant quelques gouttes d'acide (HCL 1N) ou de la base (NaOH 1N), ensuite les échantillons sont centrifugés et analysés par un spectrophotomètre UV-visible.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.5 et illustrées sur les figures IV.7, IV.8 et IV.9 ci-dessous

Tableau IV.5 : Influence de pH de l'adsorbant sur l'adsorption. (T=18°C)

L'adsorbant	C₀ (mg/l)	pH	C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)
CCH1NaOH	10	3	1,76	16,48
		5	0,918	18,164
		7	0,809	18,382
		10	1,407	17,186
		12	1,739	16,522
CCH2NaOH		3	0,923	18,154
		5	0,625	18,75
		7	0,244	19,512
		10	0,494	19,012
		12	1,532	16,936
ECH2NaOH		3	1,94	16,12
		5	1,592	16,816
		7	1,571	16,858
		10	1,522	16,956
		12	1,397	17,206

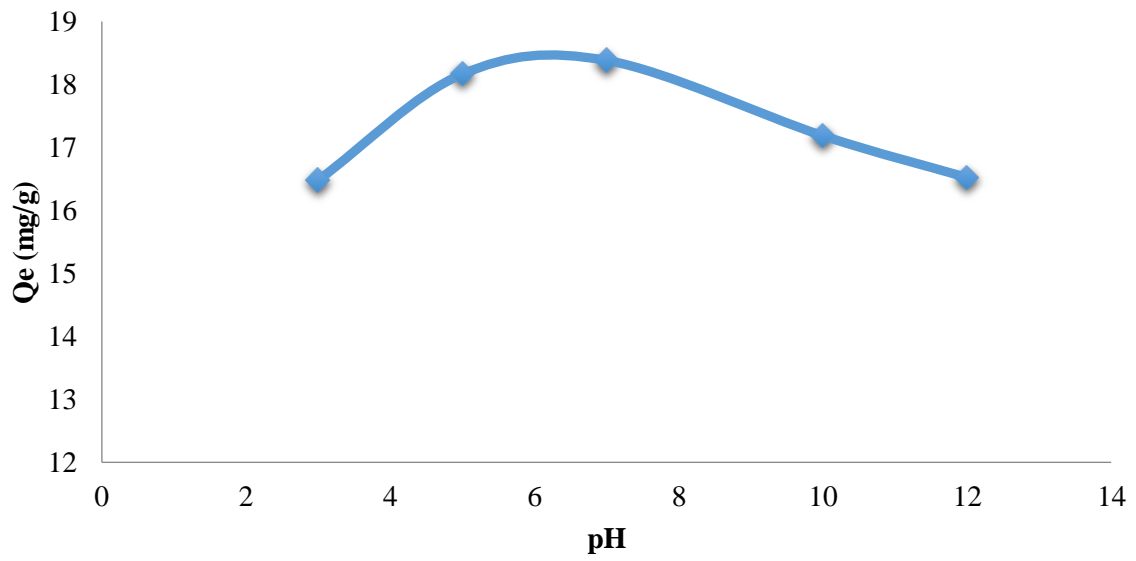


Figure IV.7 : Effet du pH sur CCH1NaOH. (T=18°C)

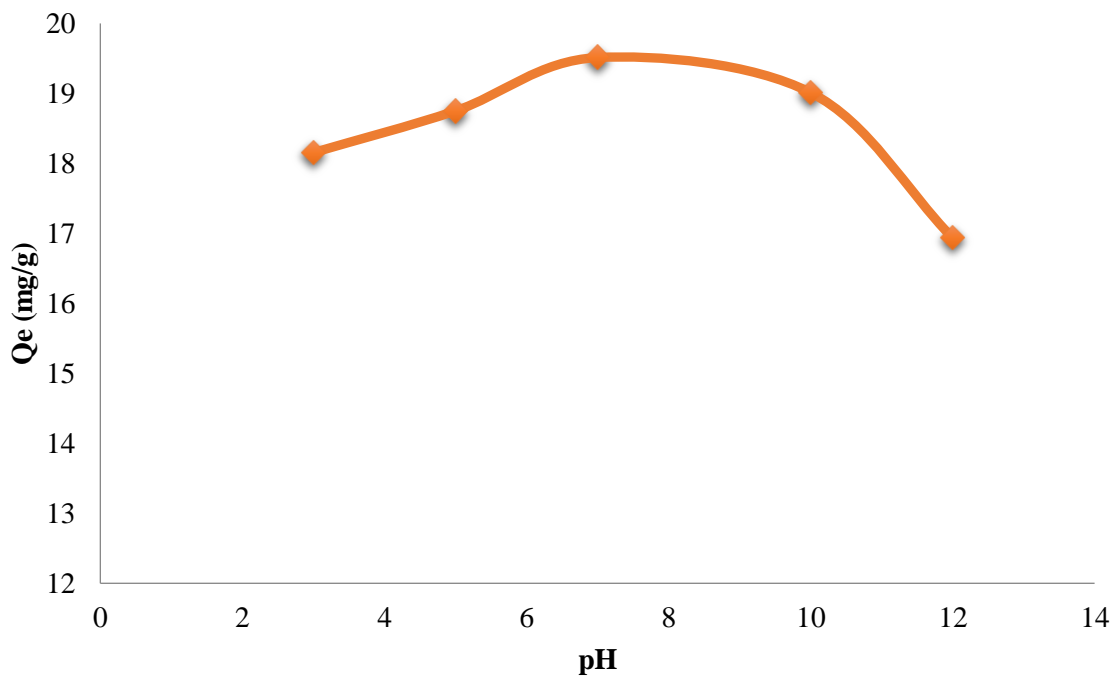


Figure IV.8 : Effet du pH sur CCH2NaOH. (T=18°C)

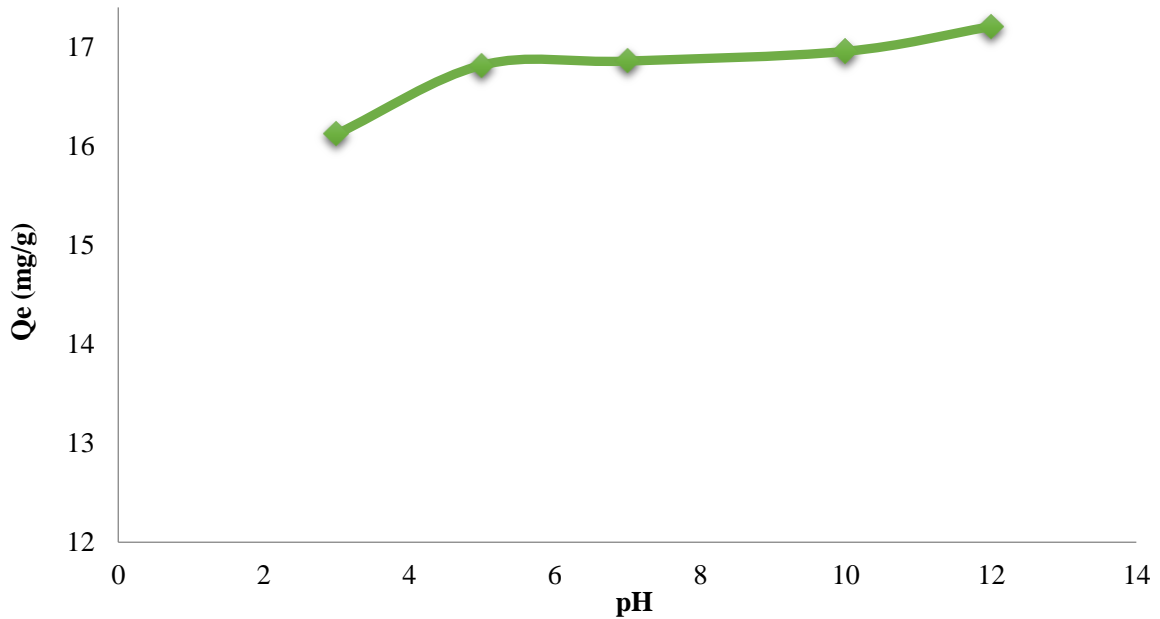


Figure IV.9 : Effet du pH sur ECH2NaOH. (T=18°C)

Discussion et Interprétation

L'analyse des figures IV.7, IV.8 et IV.9 montre que la capacité d'adsorption de l'adsorbant utilisé dépend du pH de la solution.

D'après l'étude effectuée du chapitre III, tableau III.6 les valeurs du pH au point charge zéro (pHpzc) pour les CCH1NaOH, CCH2NaOH et ECH2NaOH sont 6 ; 7,30 et 8 respectivement.

La capacité de fixation du BM sur CCH1NaOH, CCH2NaOH atteint un maximum à pH=7 et 6 respectivement. Puis, la diminution de la capacité de fixation lorsque pH est supérieur à pHze.

En revanche pour ECH2NaOH on observe une augmentation de la quantité adsorbée du BM lorsque le pH de la solution augmente pour ECH2NaOH. L'évolution de la quantité adsorbée lorsque le pH est supérieure au pHpzc (pHpzc=8) s'explique que la surface de ECH2NaOH est chargée négativement et les molécules du BM en solution sont chargées positivement. L'adsorption peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre les charges différentes de l'adsorbant et de colorant.

IV.4 Etude des isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption, nous permet de mieux comprendre la façon dont les molécules de BM adsorbées interagissent avec l'adsorbant. Les isothermes d'adsorption assurent de nombreuses données physico-chimiques fondamentales pour estimer l'applicabilité du processus d'adsorption, exprimer les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant et peuvent également être utilisé pour trouver la capacité maximale d'adsorption d'une masse.

- **Mode opératoire**

Nous étudions l'effet de l'isotherme de l'adsorbant sur l'adsorption. Nous avons préparé 6 échantillons d'une solution de BM de concentration (5 mg/l ; 10 mg/l ; 20 mg/l ; 40 mg/l ; 60 mg/l ; 100 mg/l) de volume de 100 ml ; et nous avons ajouté dans chaque échantillon 0,05 g de chaque adsorbant et sous une agitation dans un Jar Test pendant le temps de contact précédent. Les suspensions sont séparées par centrifugation à 2500 tr/min et à la fin de la réaction, on mesure l'absorbance de la solution pour les différentes concentrations avec une longueur d'onde $\lambda = 663$ nm.

Les tableaux IV.6, IV.7 et IV.8 et les figures IV.10, IV.11 et IV.12 ci-dessous représentent les résultats sur l'effet de la concentration du bleu de méthylène sur le phénomène d'adsorption.

Tableau IV.6 : Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale pour CCH1NaOH. (T=19°C)

C₀ (mg/l)	C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)
5	0,902	8,196
10	1,315	17,37
20	2,625	34,75
40	11,222	57,556
60	19,293	81,414
100	33,75	132,5

Tableau IV.7 : Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale pour CCH2NaOH. (T=19°C)

C₀ (mg/l)	C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)
5	0,299	9,402
10	0,560	18,88
20	1,690	36,62
40	3,326	73,348
60	6,141	107,718
100	16,413	167,174

Tableau IV.8 : Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale pour ECH2NaOH. (T=19°C)

C₀ (mg/l)	C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)
5	1,146	7,708
10	2,027	15,946
20	2,23	35,54
40	5,675	68,65
60	8,23	103,54
100	11,25	177,5

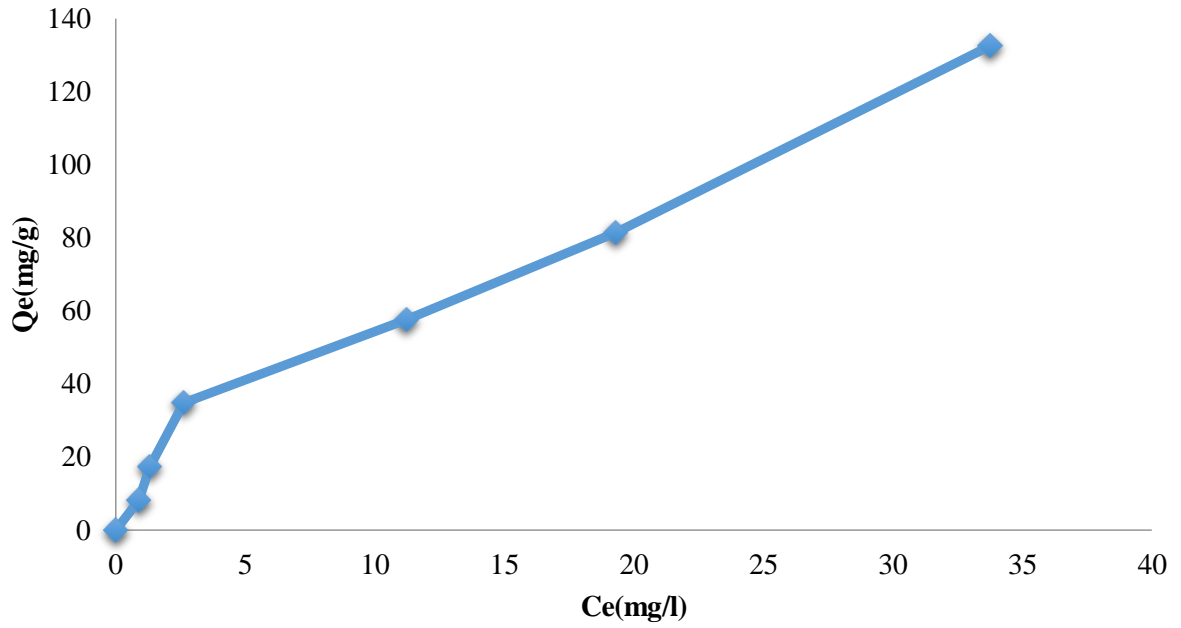


Figure IV.10 : Isotherme d'adsorption de BM sur CCH1NaOH. (T=19°C)

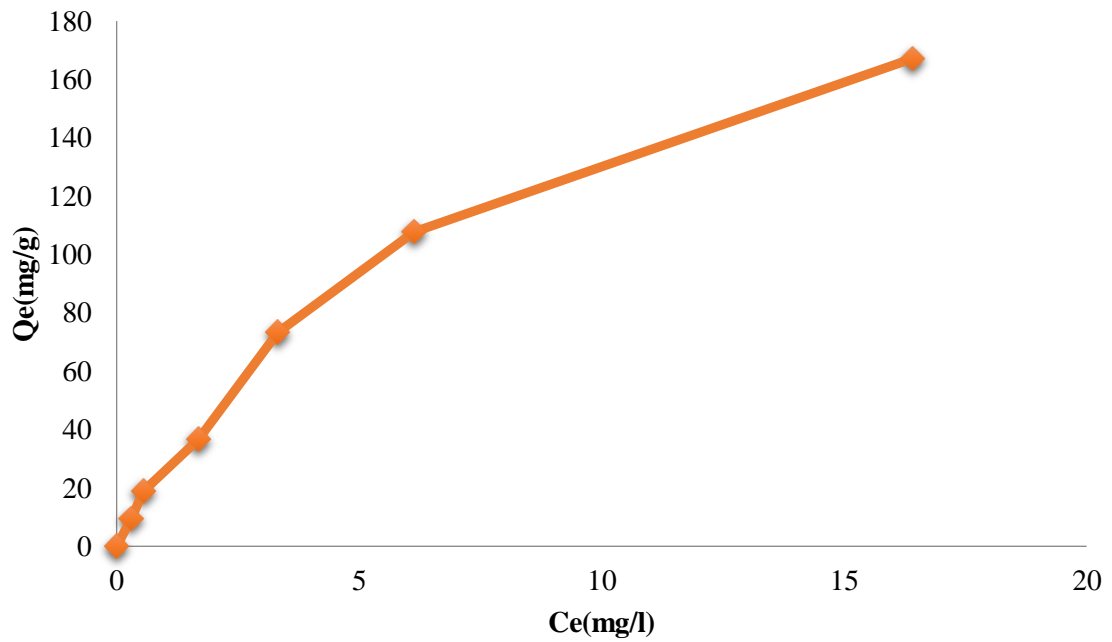


Figure IV.11 : Isotherme d'adsorption de BM sur CCH2NaOH. (T=19°C)

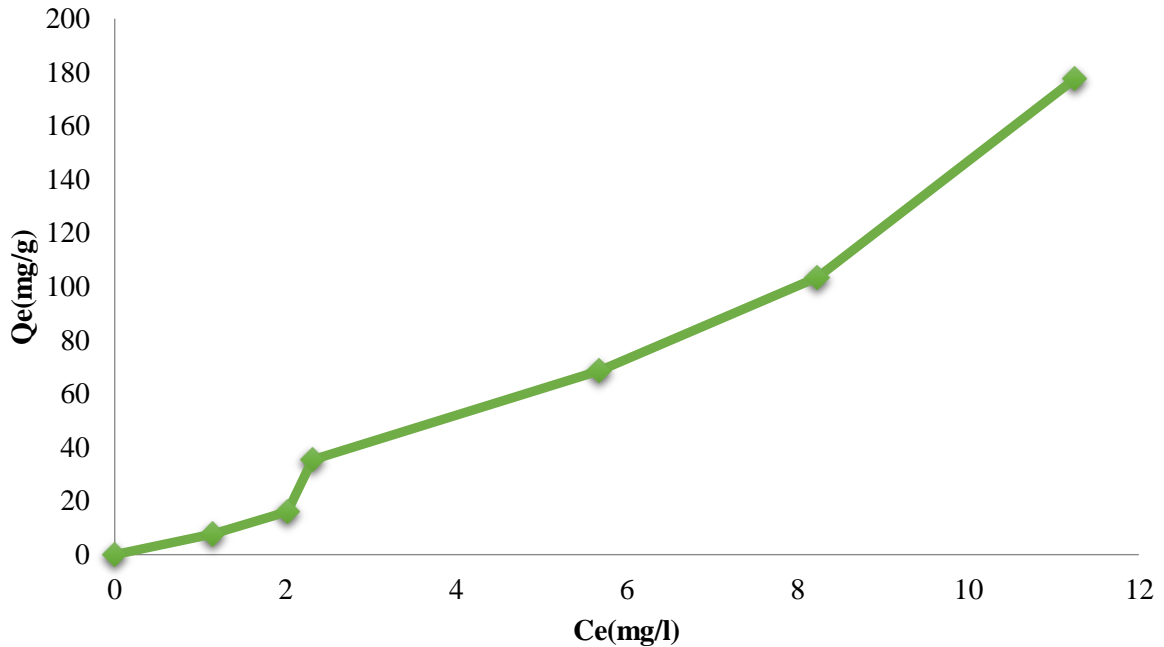


Figure IV.12 : Isotherme d'adsorption de BM sur ECH2NaOH. (T=19°C)

Discussion et Interprétation

D'après les courbes obtenues, on remarque que le processus d'adsorption de BM correspond à l'isotherme de type S pour ECH2NaOH. Ce type de courbe est généralement obtenu lorsque les molécules de soluté ne se fixent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. A cause de l'attraction latérale, les molécules adsorbées facilite l'adsorption des molécules suivantes, verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

En revanche, pour CCH1NaOH et CCH2NaOH l'isotherme obtenu est de type L. Ceci suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules de solvant et de soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible

IV.5 Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste à représenter, par des lois mathématiques, la relation à l'équilibre entre la quantité de polluant en phase liquide (C_e) et celle adsorbée sur le matériau (Q_e). Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface sont les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment utilisés sont les modèles de Langmuir et Freundlich.

Dans cette étude, l'équilibre d'adsorption est analysé par application du modèle de Langmuir et celui de Freundlich qui sont couramment utilisés par les chercheurs pour l'étude des isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât.

IV.5.1 Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir est linéarisable sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_1 * Q_m} + \frac{1}{Q_m} * C_e \quad (IV.3)$$

L'équation (IV.2) devienne :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_1 * Q_m} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (IV.4)$$

On trace la courbe $\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$

La détermination des isothermes d'adsorption du colorant BM par les modèles de Langmuir est présentée sur les figures IV.13, IV.14 et IV.15 suivantes :

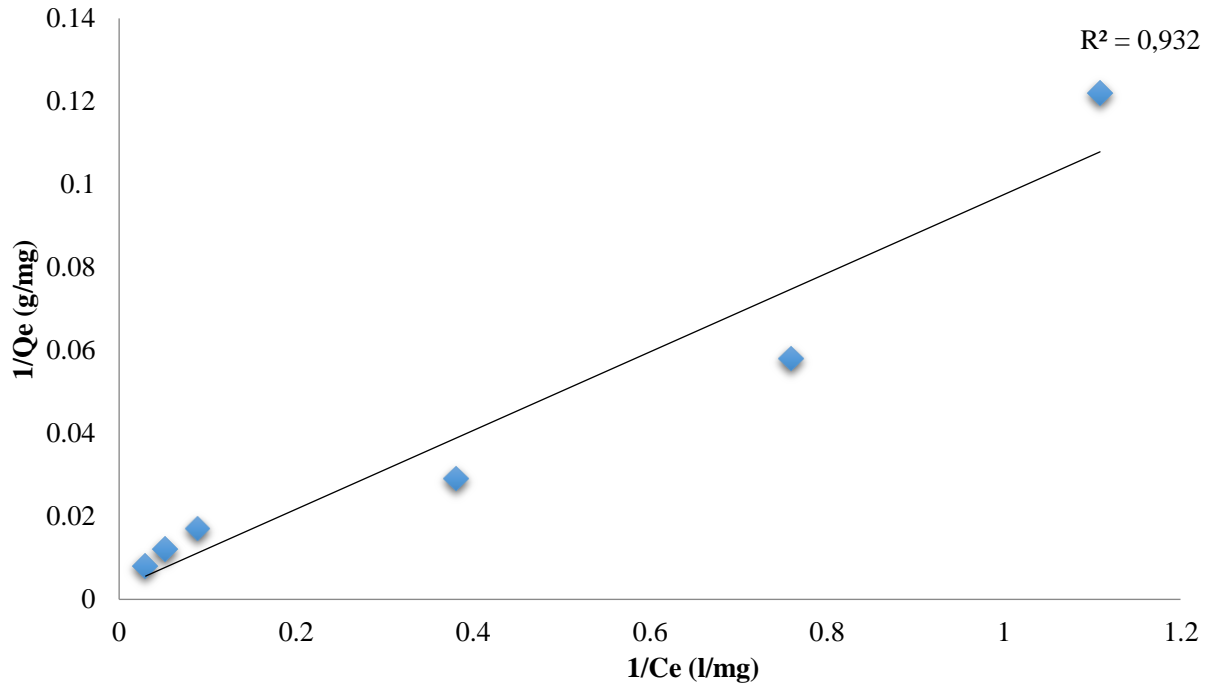


Figure IV.13 : linéarisation du Langmuir d'Isotherme d'adsorption du BM sur CCH1NaOH

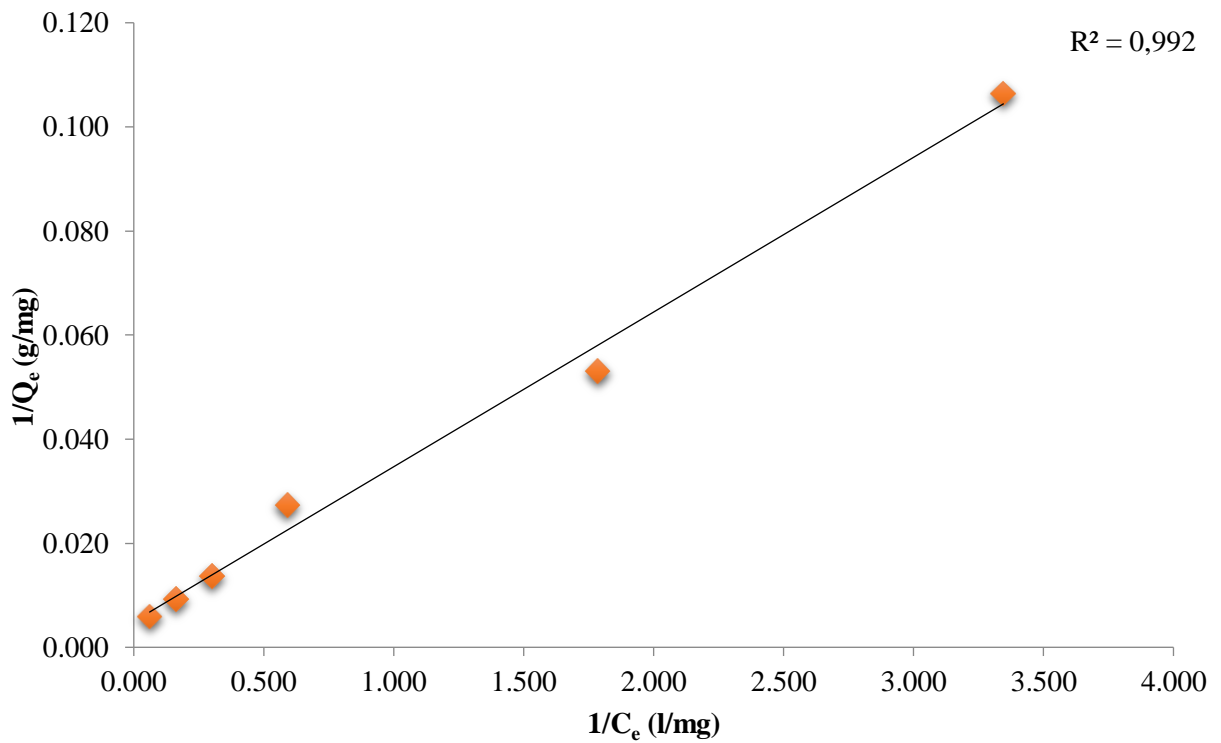


Figure IV.14 linéarisation du Langmuir d'Isotherme d'adsorption du BM sur CCH2NaOH

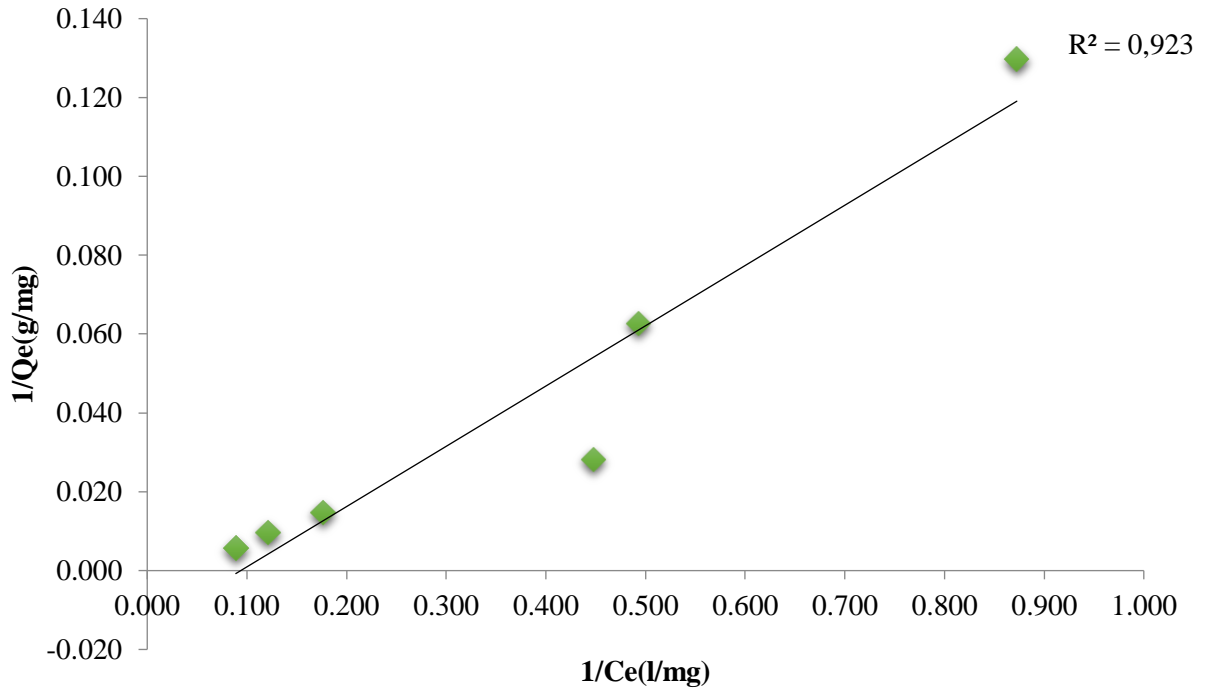


Figure IV.15 linéarisation du Langmuir d'isotherme d'adsorption du BM sur ECH2NaOH

IV.5.2 Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich de la manière suivant :

$$Q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (IV.5)$$

La forme linéaire du modèle est :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (IV.6)$$

On trace la droite $\ln Q_e = f(\ln C_e)$

La détermination des isothermes d'adsorption du colorant BM par les modèles de Freundlich est présentée sur les figures IV.16, IV.17 et IV.18 suivantes :

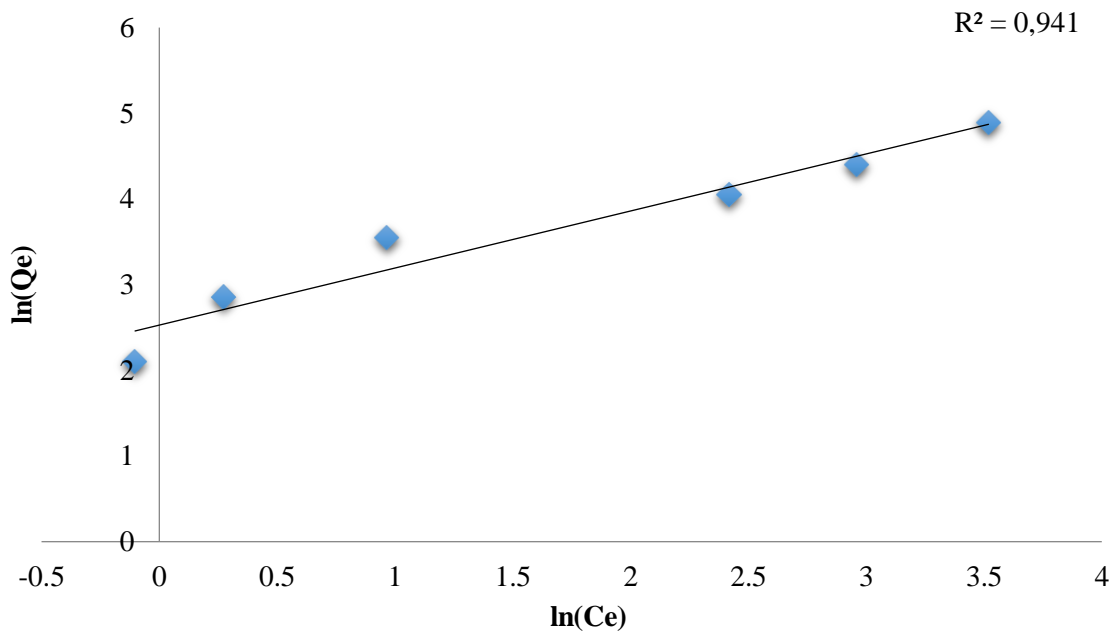


Figure IV.16 : Linéarisation du Freundlich d'Isotherme d'adsorption du BM sur CCH1NaOH

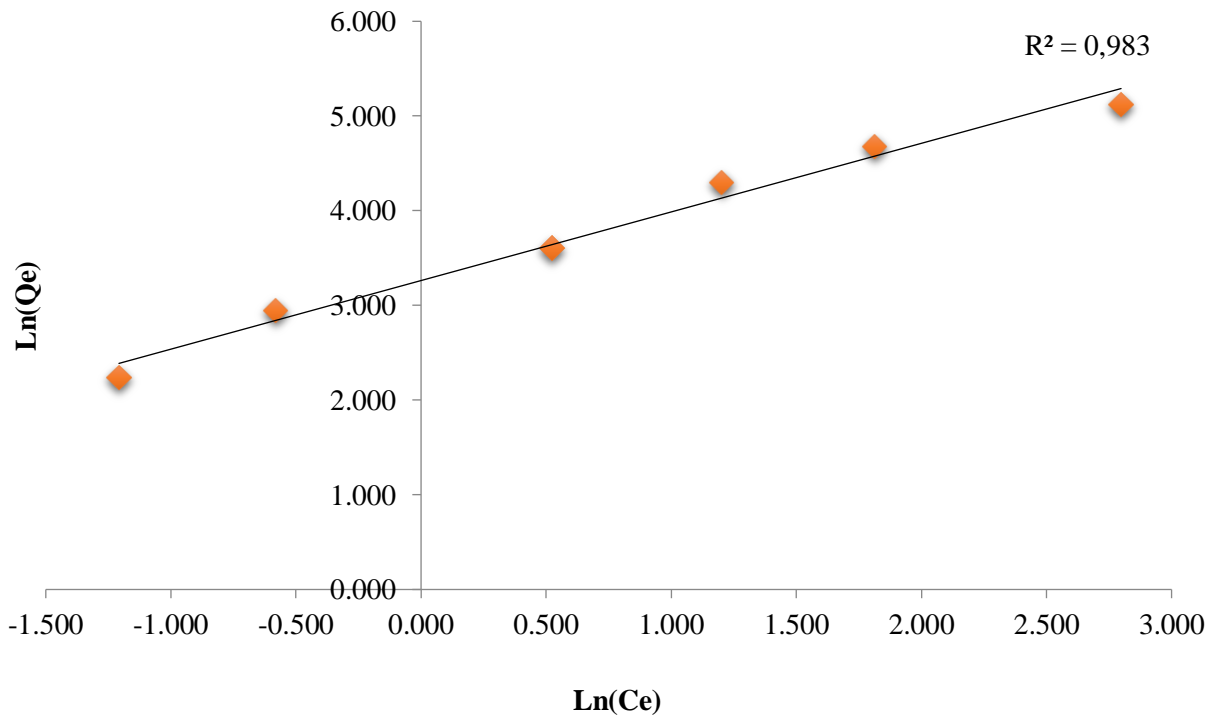


Figure IV.17 : Linéarisation du Freundlich d'Isotherme d'adsorption du BM sur CCH2NaOH

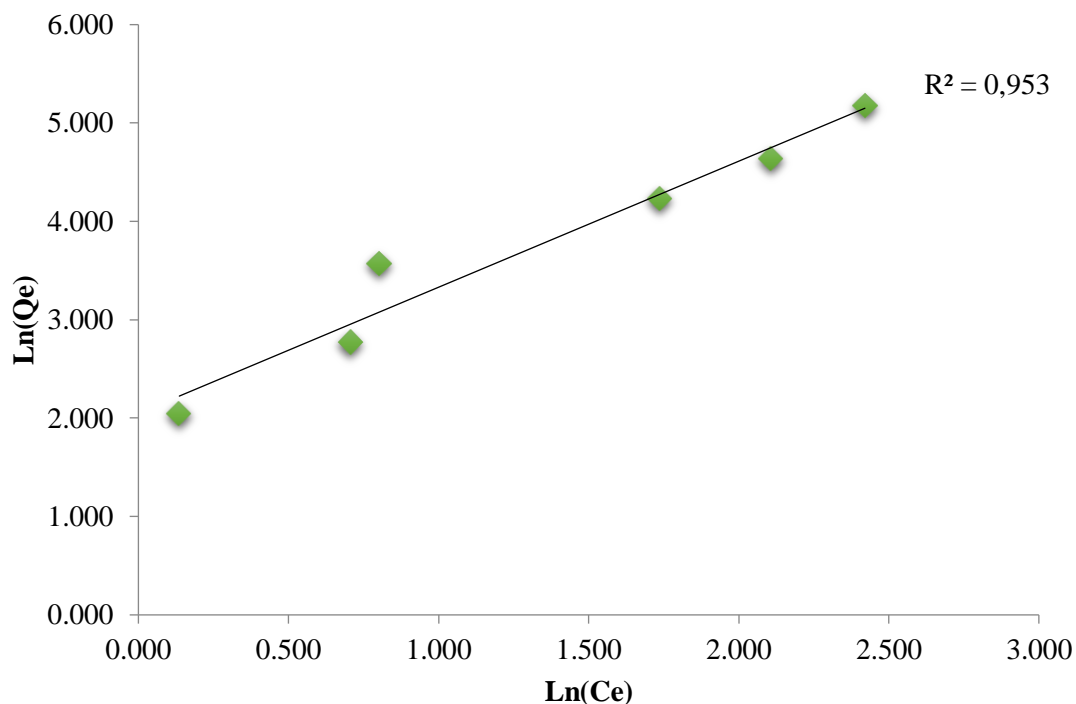


Figure IV.18 : Linéarisation du Freundlich d'Isotherme d'adsorption du BM sur ECH2NaOH

Discussion et Interprétation

Les résultats de ces deux modèles regroupés dans le tableau IV.9 suivant :

Tableau IV.9 : Valeurs des modèles Langmuir et Freundlich de BM sur CCH1NaOH, CCH2NaOH et ECH2NaOH.

	Langmuir			Freundlich		
	K_l (l/mg)	Q_m	R^2	K_f (l/mg)	n	R^2
CCH1NaOH	0,029	357,142	0,932	12,523	1,501	0,941
CCH2NaOH	0,168	200	0,992	26,112	1,379	0,983
ECH2NaOH	0,012	625	0,923	6,828	0,927	0,953

D'après la représentation graphique de chaque isotherme et le tableau IV.9 ci-dessus, on remarque que les paramètres des isothermes et les coefficients de corrélation R^2 des deux modèles Langmuir, et Freundlich pour la forme linéaire, sont très élevés pour les trois adsorbants.

Nous constatons que le modèle linéaire de Langmuir pour CCH2NAOH est le modèle le plus crédible qui décrit mieux nos résultats expérimentaux, avec une capacité maximale trouvée est très proche de celle trouvée expérimentalement.

IV.6 Modélisation cinétique d'adsorption

Le but de cette partie est de modéliser les cinétiques d'adsorption du BM sur les coquilles de châtaigne activées. Deux modèles cinétiques d'adsorption ont été utilisés, Ces modèles sont le modèle du pseudo premier ordre et le modèle du pseudo second ordre.

IV.6.1 Pseudo premier ordre

Le modèle pseudo-premier-ordre est donné par l'expression :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (IV.7)$$

L'intégration de l'équation (IV.6) donne :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 \cdot t \quad (IV.8)$$

La modélisation de la cinétique d'adsorption du méthyle orange par les modèles de pseudo premier ordre est présentée sur les figures IV.19, IV.20 et IV.21 suivantes :

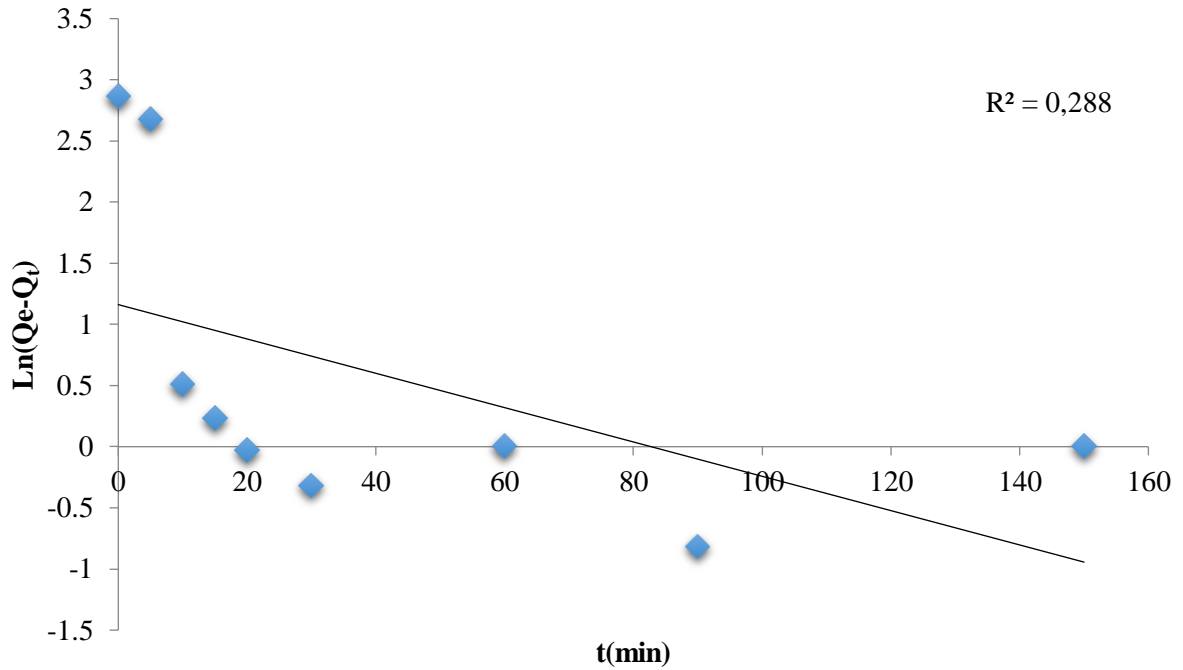


Figure IV.19 : Model pseudo premier ordre de l'adsorption du BM sur CCH1NaOH

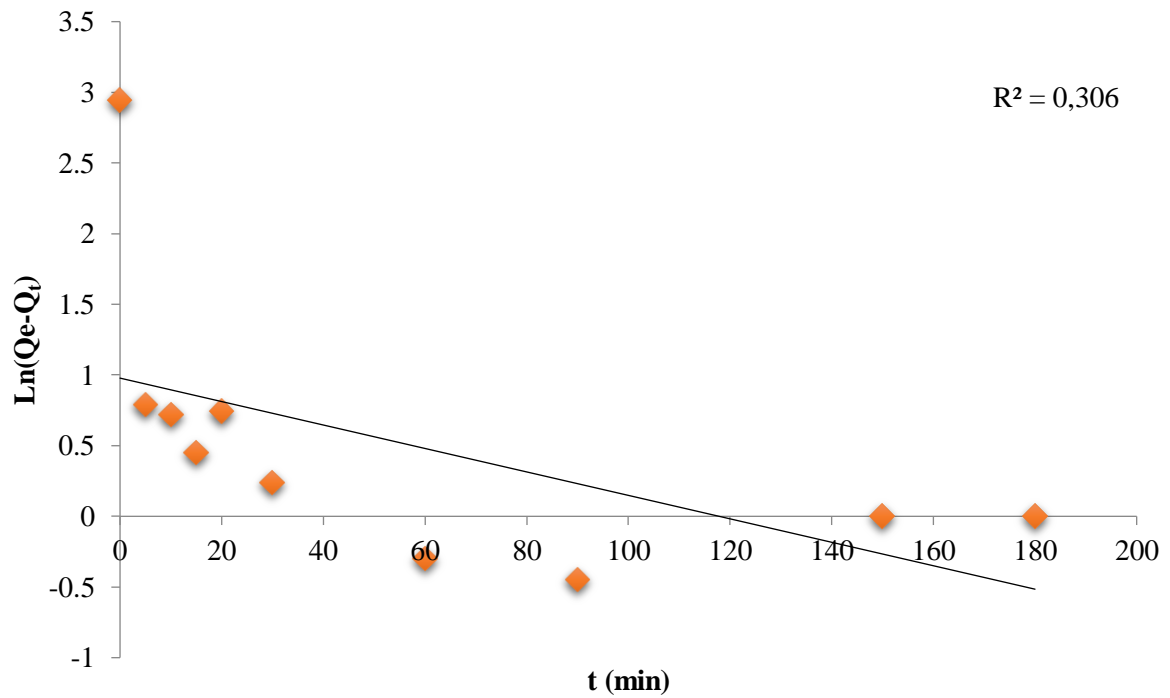


Figure IV.20 : Model pseudo premier ordre de l'adsorption du BM sur CCH2NaOH

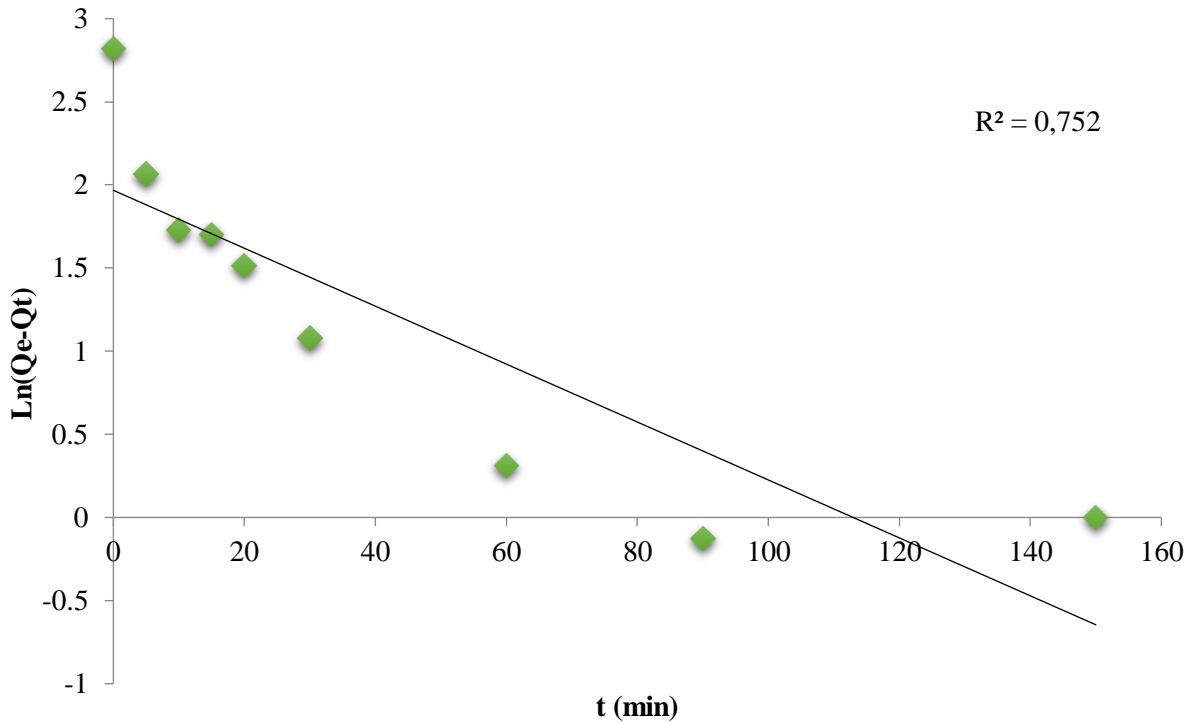


Figure IV.21 : Model pseudo premier ordre de l'adsorption du BM sur ECH2NaOH

IV.6.2 Pseudo deuxième ordre

Le modèle pseudo deuxième ordre est donné par l'expression suivante :

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

L'intégration de l'équation (IV.7) donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{IV.10})$$

La modélisation de la cinétique d'adsorption du BM par les modèles de pseudo deuxième ordre est présentée sur les figures IV.24, IV.23 et IV.22 suivantes :

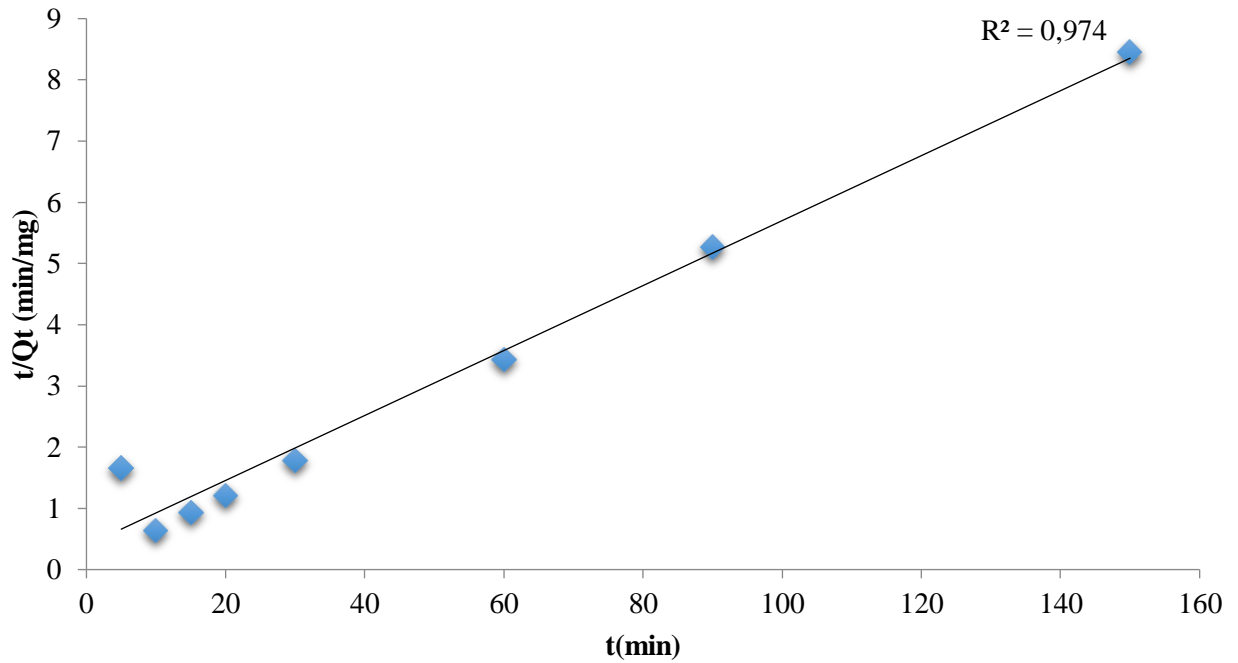


Figure IV.22 : Model pseudo deuxième ordre de l'adsorption du BM sur CCH1NaOH.

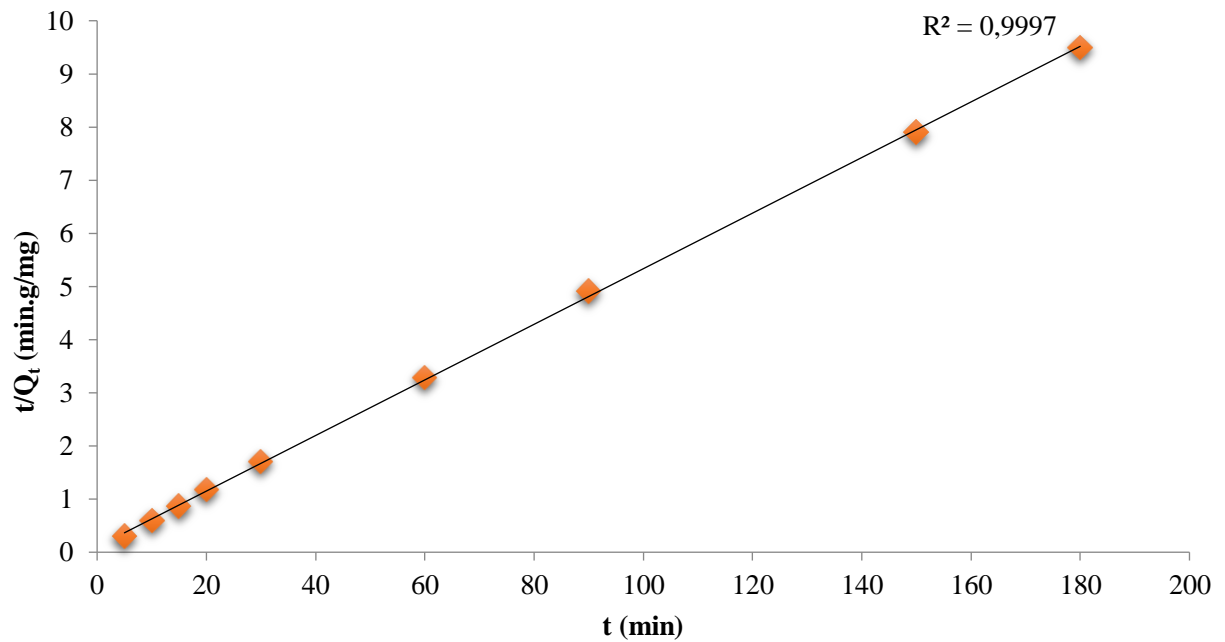


Figure IV.23 : Model pseudo deuxième ordre de l'adsorption du BM sur CCH2NaOH.

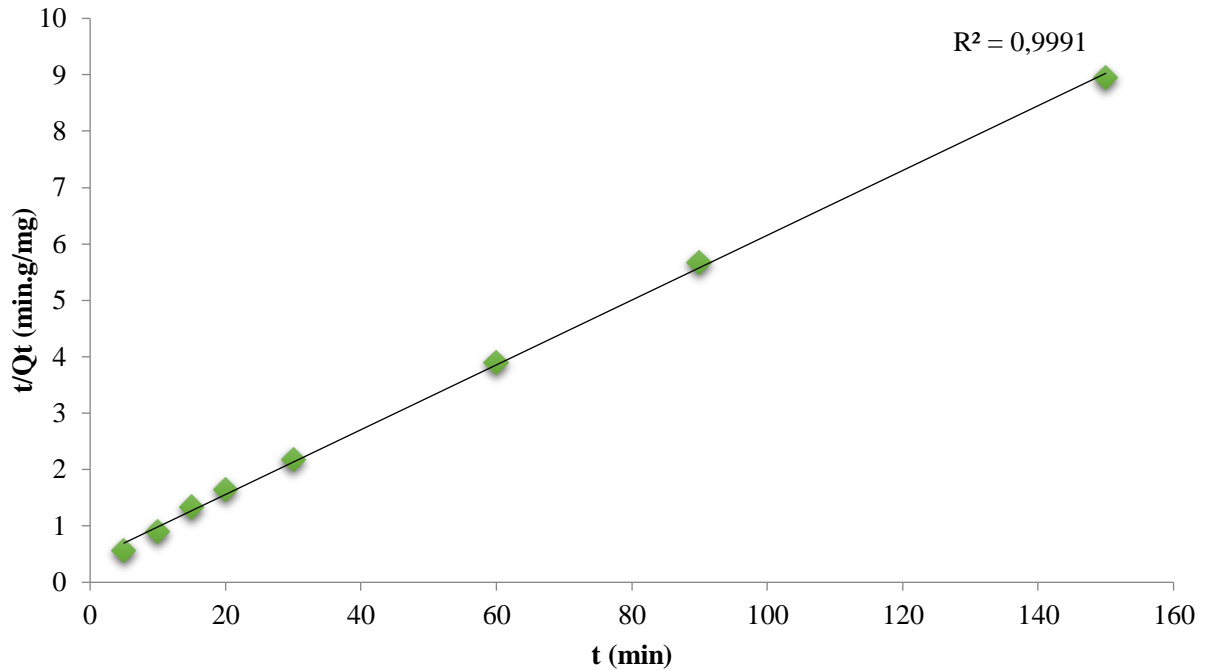


Figure IV.24 : Model pseudo deuxième ordre de l'adsorption du BM sur ECH2NaOH.

Tableau IV.10 : Valeurs des modèles cinétique sur CCH1NaOH, CCH2NaOH et ECH2NaOH.

	Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
	K_1	Q_e	R^2	K_2	Q_e	R^2
CCH1NaOH	0,014	3,193	0,288	0,007	18,867	0,974
CCH2NaOH	0,018	2,656	0,306	0,0263	19,1204	0,9997
ECH2NaOH	0,039	7,149	0,752	0,0081	17,3913	0,9991

D'après les résultats obtenus, on remarque que le modèle de pseudo deuxième ordre et le plus adéquat pour les trois adsorbants donnent une excellente description de la cinétique d'adsorption de BM sur les différents adsorbants, puisque les coefficients de corrélation sont très proches de 1.

Ainsi, 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 châtaigne.

IV.7 Mélange des adsorbants (CCH1NAOH, CCH2NAOH et ECH2NAOH)

- **Mode opératoire**

Nous étudions l'effet de mélange des trois adsorbants sur l'adsorption. Nous avons préparé une solution on introduit un volume de 100 ml de la solution du BM à une concentration de 10 mg/l et 0,05 g; 0,05 g et 0,03 g pour CCH1NaOH, CCH2NaOH et ECH2NaOH respectivement.

Le mélange est agité à 200 tr/min. On effectue des prélèvements de la solution à des intervalles de temps [5 min à 150 min], puis centrifuger pendant 10 minutes dans une centrifugeuse et enfin analysé par la spectroscopie UV-Visible. Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau IV.11 et la figure IV.25.

Tableau IV.11 : Variation de concentration de BM en fonction du temps du mélange des masses. (T=19°C)

t (min)	C_o (mg/l)	C_e (mg/l)	Q_t (mg/g)
0	10	10	0
5		2,25	2,325
15		1,875	2,438
30		1,598	2,521
120		1,22	2,634
150		1,223	2,633

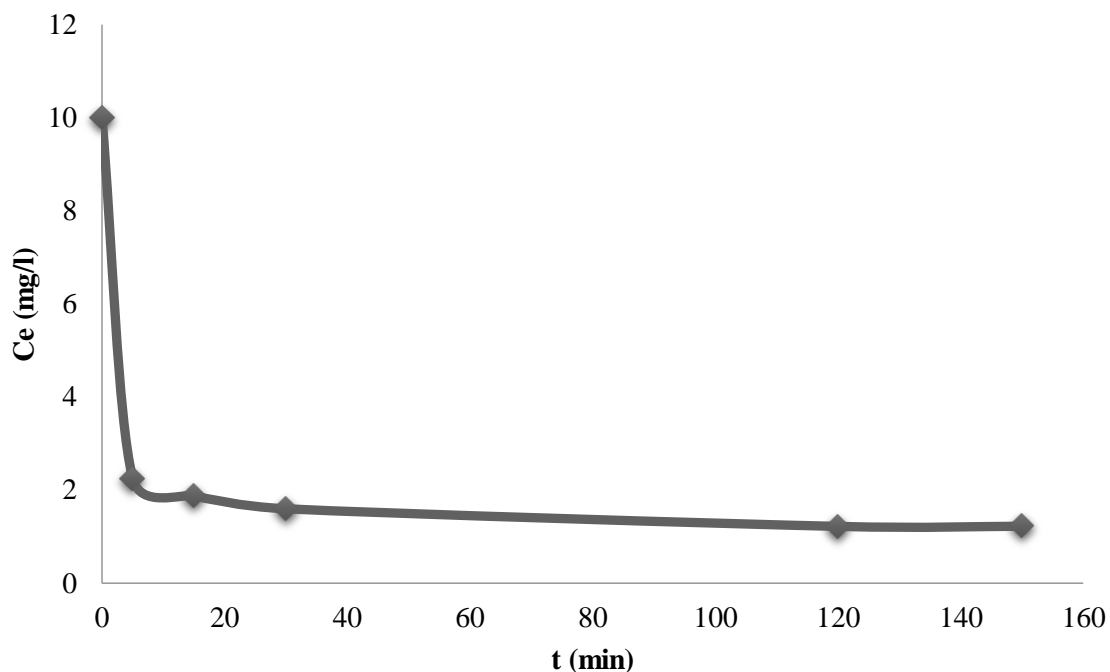


Figure IV.25 : Variation de la concentration du BM en fonction du temps du mélange des masses. (T=19°C)

D'après la courbe de la figure IV.25, on constate une rétention de BM sur le mélange des adsorbants très rapide en quelques minutes (en moins de 5 minutes) jusqu'à l'atteindre de l'équilibre à environ 120 minutes.

IV.7.1 Modélisation cinétique d'adsorption

IV.7.1 Pseudo premier ordre

Tableau IV.12 : Model cinétique pseudo premier ordre pour le mélange des masses.

t (min)	0	5	15	30	120	150
Q_e (mg/g)	2,634	2,634	2,634	2,634	2,634	2,634
$\ln(Q_e - Q_t)$	0,969	-1,171	-1,622	-2,168	-6,908	-6,266

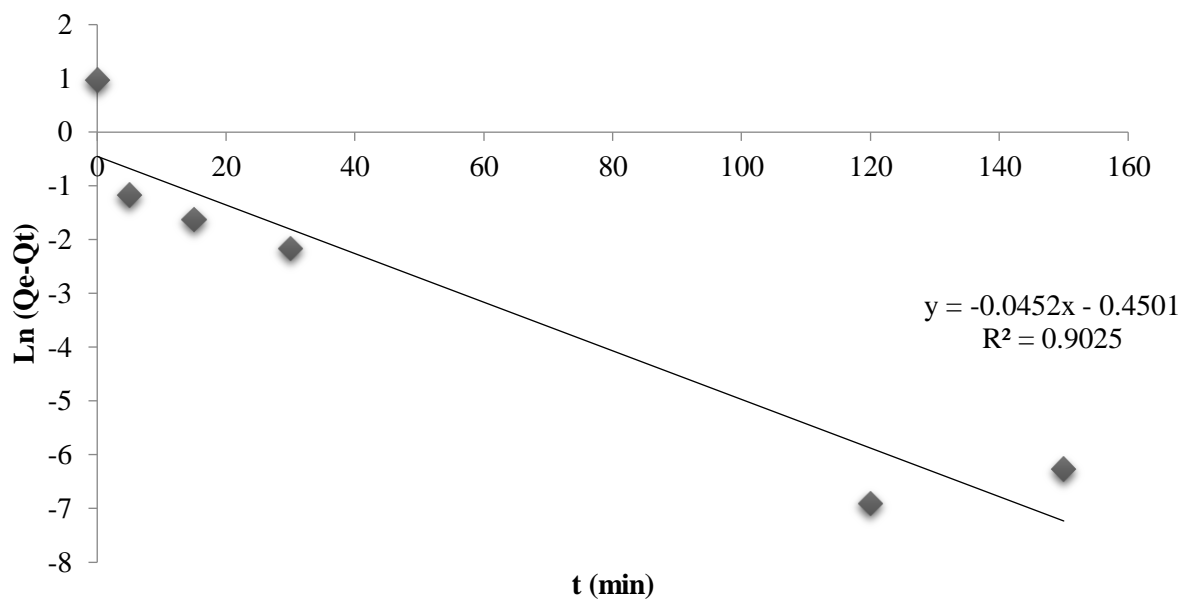


Figure IV.26 : Model pseudo premier ordre de l'adsorption du BM sur le mélange des masses.

IV.7.2 Pseudo deuxième ordre

Tableau IV.13 : Model cinétique pseudo deuxième ordre pour le mélange des masses.

t (min)	5	15	30	120	150
Q _t (mg/g)	25,833	27,083	28,007	29,277	29,257
t/Q _t (min.g/mg)	0,194	0,554	1,071	4,099	5,127

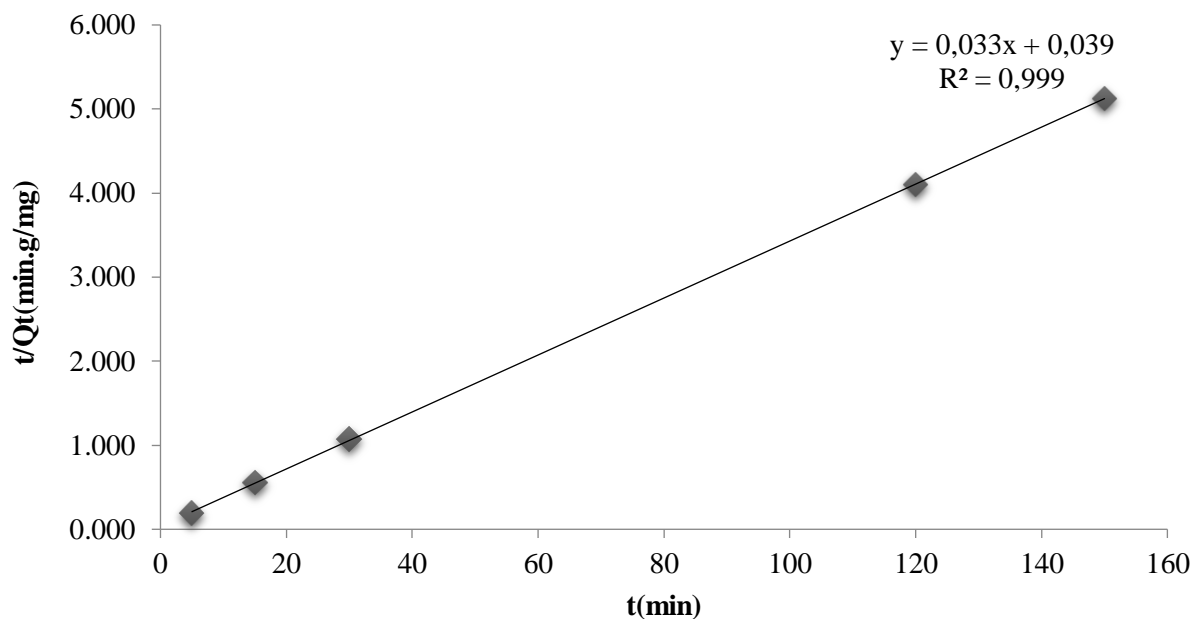


Figure IV.27 : Model pseudo deuxième ordre de l'adsorption du BM sur le mélange des masses.

IV.7.3 Model d'Elovich

Tableau IV.14 : Model d'Elovich ordre pour le mélange des masses.

t (min)	5	15	30	120	150
Qt (mg/g)	25,833	27,083	28,007	29,277	29,257
Ln(t)	1,609	2,708	3,401	4,787	5,011

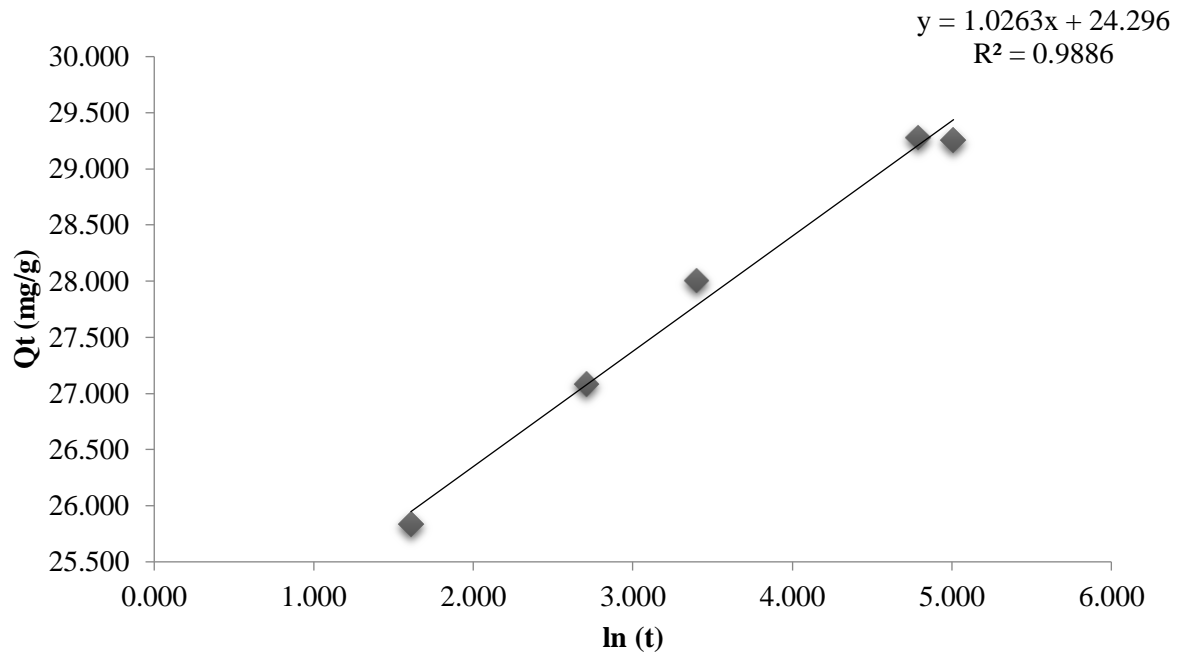


Figure IV.28 : Model d'Elovich de l'adsorption du BM sur le mélange des masses.

Tableau IV.15 : Valeurs des modèles cinétique sur le mélange des masses.

Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre			Model d'Elovich		
K_1	Q_e	R^2	K_2	Q_e	R^2	α	β	R^2
0,103	0,637	0,902	0,0288	29,498	0,999	3,657	0,974	0,988

D'après les résultats obtenus, indiqués sur le tableau IV.15 , on remarque que le modèle de pseudo deuxième ordre et le plus adéquat pour le mélange des masses donnent une excellente

description de la cinétique d'adsorption de BM , puisque les coefficients de corrélation sont très proches de 1.

IV.8 Conclusion

Les résultats obtenus lors de l'adsorption dans cette étude ont démontré que les coquilles de châtaigne activées étaient efficaces pour éliminer le colorant BM en milieu aqueux. Il convient de noter que l'efficacité de l'adsorption dépend de plusieurs facteurs tels que le temps de contact entre les coquilles de châtaigne et la solution, le pH de la solution, et d'autres conditions expérimentales.

Conclusion générale

Conclusion générale

À l'heure où les pays du monde sont conscients de la nécessité de protection de la qualité de l'environnement, de plus de travaux sont mis en œuvre pour trouver des solutions économiquement, socialement et environnementalement rentables.

Notre étude s'inscrit dans ce contexte, a pour objectif de tester la capacité et l'efficacité des coquilles de châtaigne activées en vue de la dépollution des eaux chargées en colorant du bleu de méthylène par la technique de l'adsorption.

De ce fait, la partie expérimentale a englobé deux parties ; la première partie a été consacrée à la caractérisation de matériau naturel utilisé dans cette étude. Dans la seconde partie, on présente tous les résultats issus des essais de l'adsorption de colorant sur les coquilles de châtaigne activées ainsi que leurs interprétations.

Dans la première partie, trois adsorbants, on subit une activation et ont été caractérisés par différente technique physico-chimique d'analyse afin de connaître leurs propriétés. tel que l'humidité, la densité, la porosité, et le pH de charge nulle.

Dans la deuxième partie, à travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- la cinétique de fixation de BM sur les trois adsorbants est rapide pendant les premières minutes de contact jusqu'à l'obtention d'un équilibre au bout de 60 minutes pour CCH1NAOH et 150 min pour CCH2NAOH et ECH2NAOH.
- Les expériences réalisées pour la détermination du pH_{pzc} ainsi que l'effet de la variation du pH de la solution nous ont permis de déterminer la valeur du pH optimale pour l'élimination du BM, qui est évaluée à $pH=6$ pour CCH1NAOH et ECH2NAOH, $pH=7$ pour CCH2NaOH.
- La masse optimale pour l'élimination du BM égale à 0,05g ; 0,05g et 0,03 g pour CCH1NaOH, CCH2NaOH et ECH2NaOH respectivement.
- L'isotherme d'adsorption du BM présente une allure avec le type L pour CCH1NAOH, CCH2NAOH en revanche pour ECH2NAOH et de type S.
- La modélisation des isothermes d'adsorption obtenue par les coquilles de châtaigne activées concorde bien avec les modèles de Langmuir et de Freundlich. Le modèle de Langmuir décrit mieux ce phénomène pour l'adsorption du BM par CCH2NAOH.

- La modélisation de la cinétique d'adsorption du BM par les coquilles de châtaigne activées a révélée sa conformité au modèle pseudo-second ordre. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation.
- L'étude d'adsorption du mélange des adsorbants a montré qu'il n'y a pas une grande différence significative entre leur cinétique et la cinétique de chaque adsorbant pris séparément, avec un temps d'équilibre pour ce mélange de 120 minutes.
- le modèle de pseudo deuxième ordre et le plus adéquat pour le mélange des masses.

L'ensemble des résultats tirés sur cette étude indiquent que les coquilles de châtaigne activées se révèlent être un matériau prometteur pour l'adsorption du bleu de méthylène et la purification de l'eau. Leur potentiel élevé en tant qu'adsorbant efficace et écologique ouvre la voie à de nouvelles possibilités dans le domaine de la dépollution. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour explorer leur efficacité pour l'adsorption d'autres polluants.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] PERRIN, R. et al. "Chimie industrielle" 2ème édition, 1999.
- [2] PERRIN, R. et al. "Chimie Industrielle". Tome 2. Edition Masson, Paris, 1995.
- [3] BENAÏSSA, A. "Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif." Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2011.
- [4] Centre d'expertise en analyse environnementale du quebec, , MA. 315-DCO 1.0, Ministère de l'environnement du Québec, 2003.
- [5] ROBERT, D. et al. "Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface." Appl. Surf. Scien. 167, p. 51-58,2000.
- [6] GUILLARD, C. et al. "Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂." J. Photochem.Photobiol. A- Chem. 158, p. 27-36,2003.
- [7] FEDDAL, I. "Contribution à l'élimination d'un polluant organique en milieu hydrique : bleu de méthylène BM sur des matériaux argileux modifié." Thèse de doctorat, Université DJILLALI Liabes faculté des sciences exactes, Sidi Bel Abbes, 2016.
- [8] AL-QODAH, Z. "Adsorption of dyes shale oil ash. Water." Res.34 (17), 2000, p.4295-4303.
- [9] MEENA, K. et al. "Removal of heavy meal ions from aqueous solutions using carbon aeogel as an adsorbent." J. Hazard. Mater. 122, p. 161–170, 2005.
- [10] ATTOUTI, S. "Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants." Thèse de Doctorat en Science, 2013.
- [11] BARKA, N. et al. "Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxylapatite." J. Environ. Scien. 20 (10), p. 1268-1278,2008.
- [12] RAY-CASTRO, C. et al. "Propriétés acide-base de biomasse d'algue, Un modèle reflétant des effets électrostatiques et hétérogénéité chimique." Entour. Scien. Technol. 37, p. 5159-5167,2003.

- [13] MAATHER, F. et al. "Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*)." *J. Chem. Thermo.* 39, p. 488–492, 2007.
- [14] VIPASIRI, V. et al. "Adsorption of congo red by three Australian kaolins." *J. Appl. Clay. Scien.* 43, p. 465-472, 2009.
- [15] VENKAT, S. et al. *Dyes and Pigments.* 73, p. 269-278, 2007.
- [16] BENAÏSSA, A. "Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle," *Mémoire de Master en Chimie, Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, 2012.*
- [17] LARBI, N, "Valorisation d'un déchet Organique" - Application au traitement des polluants, *Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, 2019.*
- [18] SUHAS, P. et al. "Lignin from natural adsorbent to activated carbon." *Bio .Technol.* 98, p. 2301-2312, 2007.
- [19] IOANNIDOU, O. et al. "Agricultural residues as precursors for activated carbon production." *Rene. Sus. Energy Rev.* 11, p. 1966-2005, 2007.
- [20] OULDMOUMNA, A. et al. "Characterization and application of three novel biosorbants « *Eucalyptus globulus*, *Cynaracardunculus*, and *Prunus cerasifera* » to dye removal". *J. Desal. Water. Treat.* 51, p. 3527- 3538, 2013.
- [21] BENADJEMIA, M. et al. "Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid Activated carbons from globe artichoke leaves." *Fuel. Process. Techno.* p. 1203–1212, 2011.
- [22] Bleu méthylène qu'est-ce que c'est, 2001-2022. Document électronique, <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-bleu-methylene-17006/>, (page consultée le 02 mars 2023).
- [23] MARCEL, L. (Cercle Mycologique de Namur & Cercle des Mycologues du Luxembourg belge asbl (M.L.B.)), «Bleu de méthylène », fiche technique.
- [24] Fiche technique, FAM 8.801, (MATÉRIEL D'ABATTOIR.MARQUAGE) - BLEU_METHYLENE, fiche N°1165, 2019.

- [25] J.J. Le frère. « Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire ». JhonLibbeyEurotext, 2000.
- [26] BARRIOT, P. et al. "Intoxications aiguës en réanimation". Groupe liaisons S.A. 2ème édition, 1999.
- [27] RAFATULLAH, M. et al. "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review." *Journal of Hazardous Materials* 177, P 70–80,2010.
- [28] Low, L. et al. "Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lingo cellulosic materials." *Separation Science and Technology* 48, P 1688-1698, 2013.
- [29] Md, T. et al. "Adsorptive removal of methylene blue by tea waste." *Journal of Hazardous Materials* 164, P 53–60,2009.
- [30] RAHMAN, M. et al. "Biosorption of methylene blue from aqueous solution by typhaangustataphytomass." *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2012.
- [31] BENDERDOUCHE, N. et al. "Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant." *Bio. Techno.* 99, p. 8444, 2008.
- [32] PELEKANI, C. et al. "Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution." *Carbon.* 38, p.1423-1436,2000.
- [33] DAOUD, T. "Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus »", Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach-Alger, juin, 2007.
- [34] AINANE, T. "Valorisation de la biomasse algale du Maroc: Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata*." Thèse de Doctorat, Casablanca, 2011.
- [35] GHALI, S. "Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives." *Utilisation dans le traitement des eaux*, Mémoire de magister, Skikda, 2008.
- [36] RACHIDI, H. "Etude de l'adsorption de l'Octaéthylpropyrine de nickel sur les apatites phosphocalciques." 1994.

- [37] MECHRAFI, E. "Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux." 2002.
- [38] GHERBI, N. "Etude expérimentale et identification des processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels." Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine, Algérie, 2008.
- [39] ZENASNI, M. "Caractérisation et valorisation d'un gisement d'argile kaolinique de la région de Bechar : Application à la dépollution des eaux." Thèse de doctorat de l'université DjilaliLi abes de Sidi Bel Abbas, Algérie, 2014.
- [40] HAYATI, B. et al. *Journal of molecular liquids*, 273: 428-430, 2017.
- [41] ADAMSON, A.W. et al. "Physical chemistry of surfaces." Edition John Wiley, New York, 1967.
- [42] AKSAS, H. "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels." Thèse de Doctorat, Boumerdes, 2013.
- [43] KANOURI, R. et al. "Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia." Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah, Ouargla, 2012/2013.
- [44] HANECH, A. "Evaluation Et Optimisation Des Paramètres Affectant L'adsorption D'un Colorant Sur Une Argile Locale." Thèse de Master, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, 2016.
- [45] KHOULALENE, L. et al. "Étude Cinétique Et Thermo dynamique L'adsorption Du Noir Eriochrome T Sur Le Charbon." Thèse De Master, Université A. Mira, Bejaïa, 2015.
- [46] MERIDJA, D. "Adsorption And Waste water Treatment", Université De Bejaia.
- [47] BELLIR, K. "Caractérisation et étude de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges." Mémoire de Magister, Constantine, 2002.
- [48] RUSSEL, W. "The Adsorption of Gases and Vapors." Volume I: Physical Adsorption (Brunauer, Stephen). ACS Publications, 1944.
- [49] GILES, C.H. et al. "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm." I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science* 47, 755-765, 1974.

- [50] SUN, L.M. et al. "Adsorption. Aspects théoriques, Techniques de l'ingénieur."Génie de procédés 2, J2730. 2731-J2730. 2716,2003.
- [51] LANGMUIR, I. "The constitution and fundamental properties of solids and liquids." Part I. Solids, Journal of the American chemical society 38,2221-2295,1916.
- [52] RAJ, G. "Surface Chemistry." Krishna Prakashan Media, 2002.
- [53] VANSON, J.M. "Interdépendance entre géométrie, adsorption et transport dans les matériaux à porosité hiérarchique." Thèse de Doctorat, Paris, 2016.
- [54] FREUNDLICH, H. "Über die adsorption in lösungen."ZeitschriftfürphysikalischeChemie 57,385-470, 1906.
- [55] KHALFOUI, A. "Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiqueet inorganique par adsorption sur des matériaux naturels: Application aux peaux d'orange et de banane." Thèse de Doctorat, Constantine, 2012.
- [56] YADAV, D. et al."Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue." Process Safety and Environmental Protection 94, 402-409, 2015.
- [57] AMIN, M.T. et al."Adsorptive removal of reactive black 5 from wastewater using bentonite clay: isotherms, kinetics and thermodynamics." Sustainability 7, 15302-15318, 2015.
- [58] OUAKEOUAK, A. "Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux." Thèse de Doctorat, Biskra, 2017.
- [59] LAGERGREN, S. "Zurtheorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe."Kun gligasvenskavetenskap sakademiens. Hand lingar 24, 1-39, 1898.
- [60] FERREIRA DE OLIVEIRA PENALVER, T. "Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalatesen phase aqueuse." Thèse de Doctorat, France, 2011.
- [61] GHERBI, N. "Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels." Thèse de Doctorat, Constantine, 2008.
- [62] HO, Y.S. et al."The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat." Water research 34, 735-742, 2000.

- [63] HO, Y.S. et al. "Pseudo-second order model for sorption processes." *Process biochemistry* 34, 451-465, 1999.
- [64] MCLINTOCK, I. "The Elovich equation in chemisorption kinetics." *Nature* 216, 1204, 1967.
- [65] BOUZIANE, N. "Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre." Mémoire de Master, Université Mentouri, Constantine, 30/05/2007.
- [66] AZIRI, S. "Utilisation des déchets agro-industriels pour l'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse." Thèse de Doctorat en Chimie. Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 19/09/2018.
- [67] OMAR, K. "Étude de l'adsorption du Nickel et du Cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration." Thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945, Guelma, 2017.
- [68] NORA, S. "Étude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes" Thèse de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia, Souk-Ahras, 2012.
- [69] SEKIRIFA, M. "Étude des propriétés adsorbantes des charbons actifs issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux." Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2012.
- [70] CRINI, G. et al. "Traitement et épuration des eaux industrielles polluées." Ed: Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, 353 p, 2007.
- [71] ABDOLALI, A. et al. "Typical ligno-cellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review." *Biore source technology*, 160, 57-66, 2014.
- [72] VELAZQUEZ-JIMENEZ, L. H. et al. "Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water." *Industrial Crops and Products*, 43, 200-206, 2013.

- [73] PAKADE, V. E. et al. "Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by Macadamia nutshell powder." *Applied Water Science*, 7(6), 3015-3030, 2017.
- [74] RAO, M. M. et al. B129, 123, 2006.
- [75] LOPEZ-RAMON, M. et al. "On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques." *Carbon*, 37. pp. 1215-1221n, 2000.
- [76] MAZZI, E. "Aquatic Design and Rehabilitation." CHBE 465, University of British Columbia, Vancouver, BC, 2002.
- [77] HUAMÁNPINO, G. et al. "Biosorption of cadmium by green coconut shell powder." *Minerals Engineering*. 19, 380–387, 2004.
- [78] AHALYA, N. et al. "Biosorption of heavy metals." *Res. J. Chem. Environ.* 7, 71–79, 2007.
- [79] SVERGUZOVA, S. V. et al. "Use of chestnut sheel (Castanea) as adsorption material for removing pollutants from natural and sewage waters: a review."
- [80] VÁZQUEZ, G. et al. "Valorization of lingo cellulosic waste materials: Tannins as a source of new products." *Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6) Copenhagen 1–7, 2007.*
- [81] REFFAS, A. "Étude De L' Adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylène) Sur Des Charbons Actifs Préparés À Partir Du Marc De Café." *Development* 134 (4): 635–46, 2010.
- [82] SEQUETTO PRISCILA, L. et al. "Bio interface Research in Applied Chemistry." 6 (1): 1019–25, 2016.
- [83] UV-1900i:spectrophotomètreUV-Vis, SHIMADZU EUROPA. <https://www.shimadzu.fr/uv-1900i> (page consultée le 02 février 2023).