

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. M. OULHADJ - Bouira  
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de Génie des Procédés



# Mémoire

Présenté par

**Belacel Rebiha**  
**Seddiki Houria**

Pour l'obtention du diplôme de

# MASTER

Filière : GENIE DES PROCEDES  
Spécialité : GENIE CHIMIE

Etude de l'adsorption de Bleu de Méthylène sur les coquilles  
d'arachides et sur nanocomposite préparé à partir de ces  
coquilles

Devant le jury composé de :

BOUTHELDJA	Razika	UAMO, Bouira	Président
ARBIA	Leila	UAMO, Bouira	Examinatrice
BEN AZOUZ	Kheira	UAMO, Bouira	Promotrice

Année universitaire 2021/2022

# ***Remerciement***

*Avant tout, nous tenons à rendre grâce à DIEU le tout Puissant d'être avec nous, de nous avoir donnée la force et la foi et de nous avoir permis d'arriver à ce stade.*

*Nous adressons notre profonde reconnaissance à notre promotrice M<sup>me</sup> BENAZZOUZ KHEIRA, pour sa patience, encouragement et ces précieux orientations.*

*On souhaite exprimer notre sincère reconnaissance à Monsieur MOUNI.L directeur du Laboratoire de recherche (LGVRNAQ) de l'université de Bouira pour nous avoir accueillis au laboratoire et pour la confiance qu'il nous a accordée.*

*Nous tenons à remercier les membres de jury de mémoire qui ont bien voulu d'examiner ce travail.*

*Nos remerciements s'adressent également à tous nos professeurs du département Génie des procédés pour leur générosité et la grande patience dont ils ont su faire preuve.*

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

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail à :*

*mes deux adorables et agréables parents, pour leurs amours et leurs sacrifices. Ils m'ont encouragé et soutenu tout au long de ce travail, j'espère que je vous rendrai fières d'avantage.*

*La lumière qui me montre le chemin quand je me sens perdue, Ma très chère Nina Puisse DIEU la garder.*

*Mes très chers Souad, Mohamed et Zineb.*

*Mes frères et sœurs.*

*Tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin.*

*-REBIHA*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*La mémoire de mon cher père, « Je te promets papa que je ne te décevrai pas, et que tu  
feras toujours parti de ma vie. Reposes en paix mon cher »*

*A ma mère, Elle m'a donnée la vie, la tendresse et le courage pour réussir que Dieu te  
Préserve et te procure santé et longue vie.*

*A mes frères Abdou et Mohamed et mes sœurs*

*A tout ma famille*

*A ma très chère binôme Rebiha.*

*A tous mes chère amies Rayan, Rihanna et Amina.*

*-HOURIA*

## Table des matières

Remerciement	
Dédicace	
Dédicace	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste d'abréviation	
<b><i>Introduction générale</i></b> .....	<b>14</b>
<b><i>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION RT LES COLORANTS</i></b> .....	<b>16</b>
I.1. Introduction.....	<b>17</b>
I.2. Types de pollution.....	<b>17</b>
I.2.1. La pollution de l'air.....	17
I.2.2. La pollution des sols .....	17
I.2.3 La pollution des eaux .....	17
I.3. Sources de pollution de l'eau.....	<b>18</b>
I.3 .1. La pollution naturelle .....	18
I.3 .2. La pollution industrielle .....	18
I. 4. Déférents types pollution de l'eau .....	<b>18</b>
I.4 .1. La pollution chimique .....	18
I.4.2. La pollution physique.....	19
I.4.3. La pollution microbiologique.....	20
I.5. Les types de polluants.....	<b>20</b>
I.5.1. Les polluants organiques.....	20
I.5.2. Polluants inorganiques .....	20
I.6. Les colorants.....	<b>21</b>
I.6.1. Définition .....	21
I.6.2. Classification des colorants.....	22
I.6.2.1. Classification chimique.....	22
I.6.2.2. Classification tinctoriale.....	25
I.6.3. Utilisation et application des colorants .....	28
I.6.4. Toxicité des colorants .....	28

I.6.5. Procédés de traitement des rejets des colorants .....	29
<b>CHAPITRE II : ADSORPTION.....</b>	<b>30</b>
II.1. Historique .....	31
II.2. Définition de l'absorption.....	31
II.3. Les types d'adsorption.....	32
II.3.1. L'adsorption physique (physisorption) .....	32
II.3.2. L'adsorption chimique (chimisorption).....	32
II.4. Le mécanisme d'adsorption .....	33
II.5. Les facteurs influents sur l'adsorption.....	34
II.6. Isothermes d'adsorption .....	35
II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	37
II.7.1. Théorie de Langmuir .....	37
II.7.2. Modèle de Freundlich .....	39
II.8. La cinétique d'adsorption.....	40
II.8.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	40
II.8.2. Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre .....	40
II.9. Les adsorbants .....	41
II.9.1. Les critères de choix d'adsorbants industriels .....	41
II.9.2. Principaux adsorbants industriels .....	41
II.9.3. Les propriétés physiques des adsorbants .....	42
II.10. Les biosorbants.....	42
II.11. Domaine d'application de l'adsorption .....	43
<b>CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES.....</b>	<b>46</b>
III.1. Matériels et appareillage .....	47
III.1.1. Le colorant étudié (bleu de méthylène).....	47
III.1.2. Matière première utilisé.....	48
III.1.3. Préparation d'adsorbant.....	49
III.1.4. Caractérisation de matériau obtenu .....	50
III.1.4.1. Détermination du taux d'humidité.....	50
III.1.4.2. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge (IR) .....	50
III.2. Préparation des solutions de bleu de méthylène et quantification .....	51
III.3. Les essais d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles d'arachide.....	52
III.3.1. Détermination du temps d'équilibre et Cinétique d'adsorption .....	53

III.3.2. Détermination des effets des paramètres influençant l'adsorption.....	53
III.4. Extraction de la cellulose à partir des coques d'arachides.....	<b>54</b>
III.5. Préparation du nanocomposite ZnO-cellulose .....	<b>55</b>
III.6. Adsorption de Bleu de Méthylène sur ZnO-Cellulose préparé.....	<b>55</b>
<b>CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>56</b>
IV.1. Résultats de la caractérisation des coquilles d'arachides broyées .....	<b>57</b>
IV.1.1. Le Taux d'humidité.....	57
IV.1.2. Caractérisation des coquilles d'arachides broyées par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier .....	57
IV.1.3. Détermination de pH de charge nulle des coquilles d'arachides broyées .....	58
IV.2. Résultats des essais d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles d'arachide broyées .....	<b>59</b>
IV.2.1. Effet du temps de contact et étude d'équilibre .....	59
IV.2.2. Effet du pH sur l'adsorption de BM.....	61
IV.2.3. Effet de la masse du support sur l'adsorption de BM .....	61
IV.2.4. Effet de la température de milieu réactif sur l'adsorption de BM.....	62
IV.2.5. Effet de la concentration initial de BM sur l'adsorption .....	63
IV.3. Modélisation de Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles d'arachide .....	<b>63</b>
IV.3. 1.Le modèle de pseudo premier ordre (PPO).....	64
IV.3.2. Modèle du pseudo seconde ordre .....	64
IV.4. Isotherme d'adsorption du BM sur les coquilles d'arachides.....	<b>66</b>
IV.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption de BM sur les coquilles d'arachides .....	67
IV.4.1.1. Isotherme de LANGMUIR.....	67
IV.4.1.2. Isotherme de FREUNDLICH.....	68
IV.5. Etude de l'adsorption de Bleu de Méthylène sur nanocomposité ZnO-Cellulose.....	<b>70</b>
IV.5.1. Résultats de la caractérisation de cellulose et de ZnO-Cellulose nanocomposite .....	70
IV.5.1.1. Caractérisation de la Cellulose obtenue à partir des coquilles d'arachides par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier.....	70
IV.5.1.2. Caractérisation de nanocomposité ZnO-Cellulose par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier :.....	71
IV.5.2. Effet du temps de contact et étude d'équilibre .....	72
IV.5.3. Modélisation de la Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur ZnO-nanocomposite:.....	73
IV.5.3.1. Le modèle de pseudo premier ordre .....	73
IV.5.3.2. Le modèle de pseudo second ordre .....	74
IV.5.4. Isothermes d'adsorption de BM sir le ZnO-Cellulose nanocomposite .....	75

IV.5.5. Modélisation des isothermes d'adsorption de BM sur le ZnO-Cellulose nanocomposite .....	76
IV.5.5.1. Isotherme de LANGMUIR.....	76
IV.5.5.2. Isotherme de FREUNDLICH : .....	76
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>79</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIES .....</b>	<b>82</b>
<b>RESUME .....</b>	<b>88</b>



## Liste des figures

<b>Figure 1</b> : structure colorants azoïques.....	23
<b>Figure 2</b> : structure de triphénylméthane. ....	23
<b>Figure 3</b> : Structure anthraquinoniques. ....	24
<b>Figure 4</b> : Structure indigoïdes. ....	24
<b>Figure 5</b> : Structure phtalocyanine. ....	25
<b>Figure 6</b> : structure de colorants nitrés et nitrosés.....	25
<b>Figure 7</b> : structure Colorants acides ou anioniques. ....	26
<b>Figure 8</b> : Exemple de colorant à mordant (Colorant C. I. mordant bleue 9). ....	27
<b>Figure 9</b> : Schéma de la formation du colorant cuve soluble.....	27
<b>Figure 10</b> : le mécanisme d'adsorption. ....	33
<b>Figure 11</b> : Allure des isothermes d'adsorption. ....	36
<b>Figure 12</b> : Plante de cacahuètes. ....	44
<b>Figure 13</b> : Représentations de la projection de Fischer ou chaîne ouverte du D-glucose (a),sa structure a cycle ouvert (b), sa forme chaise cyclique( $\beta$ -D-glucopyranose) (c) et la structure de la cellobiose (d) avec une liaison $\beta$ -1,4-glycosidique entre les deux unités glucose. ....	45
<b>Figure 14</b> : la coquille brute avant (A) et après (B) le broyage.....	49
<b>Figure 15</b> : Expérience de détermination du pH <sub>zpc</sub> .....	51
<b>Figure 16</b> : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène. ....	52
<b>Figure 17</b> : Spectrophotomètre UV-VIS. ....	53
<b>Figure 18</b> : Les étapes de préparation de la cellulose.....	54
<b>Figure 19</b> : Spectre IR des coquilles d'arachide.....	58
<b>Figure 20</b> : Détermination du pH de charge nulle des coquilles d'arachides.....	58
<b>Figure 21</b> : Effet du temps de contact sur la quantité de BM adsorbée sur les coquilles d'arachide broyées.....	59
<b>Figure 22</b> : Effet du temps de contact sur le taux d'élimination de BM par les coquilles d'arachides. ....	60
<b>Figure 23</b> : Effet du pH sur l'adsorption de BM .....	61
<b>Figure 24</b> : Effet de de la masse du support sur l'adsorption de BM.....	62

<b>Figure 25:</b> Effet de la température sur l'adsorption de BM .....	62
<b>Figure 26:</b> Effet de la concentration initial de BM sur l'adsorption .....	63
<b>Figure 27 :</b> Le modèle de pseudo-second-ordre fit linéaire. ....	65
<b>Figure 28 :</b> Isotherme d'adsorption du BM sur les coques d'arachides. ....	67
<b>Figure 29 :</b> Modèle linéaire de Langmuir.....	68
<b>Figure 30 :</b> modèle linéaire de Freundlich.....	69
<b>Figure 31:</b> Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) de la Cellulose extraite. ....	70
<b>Figure 32 :</b> Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) de l'adsorbant (ZnO-Cellulose nanocomposite). ....	71
<b>Figure 33 :</b> Détermination du pH de charge nulle de ZnO-Cellulose nanocomposite. ....	71
<b>Figure 34:</b> Effet du temps de contact sur la quantité de BM adsorbée sur ZnO-Cellulose nanocomposite.....	72
<b>Figure 35 :</b> Effet du temps de contact sur le taux d'élimination de BM par le ZnO-Cellulose nanocomposite.....	73
<b>Figure 36 :</b> Le modèle de pseudo-premier-ordre fit linéaire (adsorption sur le ZnO-Cellulose nanocomposite). ....	73
<b>Figure 37 :</b> Le modèle de pseudo-seconde-ordre fit linéaire (adsorption sur le ZnO-Cellulose nanocomposite). ....	74
<b>Figure 38 :</b> Isotherme d'adsorption du BM sur le ZnO-Cellulose nanocomposite. ....	75
<b>Figure 39 :</b> modèle linéaire de Langmuir (adsorption sur le ZnO-Cellulose nanocomposite).....	76
<b>Figure 40 :</b> modèle linéaire de Freundlich (adsorption sur le ZnO-Cellulose nanocomposite). ..	76

## Liste des tableaux

<b>Tableaux 1:</b> Les principaux groupements chromophores classés par intensité croissante. ....	22
<b>Tableau 2:</b> Les techniques de dépollution.....	29
<b>Tableau 3:</b> Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. ....	32
<b>Tableau 4:</b> Liste de matériel utilisé pendant l'expérimentation. ....	47
<b>Tableau 5:</b> Caractéristiques de bleu de méthylène.....	48
<b>Tableau 06:</b> résultats des modèles de PPO et PSO linéaire de la cinétique l'adsorption du BM sur les coquilles d'arachides.....	66
<b>Tableau 7:</b> les résultats de la modélisation des isothermes de BM. ....	69
<b>Tableau 8:</b> résultats des modèles de PPO et PSO linéaire de cinétique de l'adsorption du BM en fonction de la concentration initiale par le ZnO-Cellulose nanocomposite. ....	75
<b>Tableau 9:</b> les résultats de la modélisation des isothermes de BM. ....	77

### Liste d'abréviation

Symboles	Signification	Unité
BM	Bleu de Méthylène	–
Abs	Absorbance	–
Ar	Arachide	–
CNC	Cellulose nanocomposite	–
pH <sub>Pzc</sub>	pH au point zéro charge	–
IR	Infrarouge	–
$\lambda$	Longueur d'onde d'absorption maximale	nm
R <sup>2</sup>	Coefficient de corrélation	–
T	Taux d'élimination	%
C <sub>0</sub>	Concentration initiale du colorant	mg. L <sup>-1</sup>
C <sub>t</sub>	Concentration du colorant à l'instant t	mg. L <sup>-1</sup>
K <sub>1</sub>	Constante de vitesse de biosorption de pseudo premier ordre	min <sup>-1</sup>
K <sub>2</sub>	Constante de vitesse de biosorption de pseudo second ordre	g.min <sup>-1</sup> .mg <sup>-1</sup>
q <sub>e</sub>	La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre	mg/g
C <sub>e</sub>	Quantité de soluté dans la solution à l'équilibre	mg. L <sup>-1</sup>
C <sub>t</sub>	Concentration en soluté à chaque temps	mg. L <sup>-1</sup>
K <sub>L</sub>	Constante d'équilibre de Langmuir	L.mg <sup>-1</sup>
m	Masse d'adsorbant	g
R <sub>L</sub>	Facteur de séparation	–

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont néfastes pour l'environnement et peuvent porter un préjudice à la faune et à la flore au même temps.

Les colorants organiques sont principalement utilisés dans le secteur du textile et de la teinture. Ces domaines figurent parmi les industries les plus consommatrices de l'eau. Ils génèrent une pollution importante à cause de leur immense diversité des effluents trop chargés de colorants acide ou basique [1]. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les technologies de traitement de ces eaux polluées. Le fait que les colorants et les pesticides ne sont pas facilement biodégradables dans les conditions aérobies en raison de la complication de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, implique un traitement spécifique[2].

Plusieurs techniques peuvent être employées pour l'élimination de la couleur dans les rejets de teinturerie a fait l'objet de très nombreuses études. Parmi toutes les méthodes employées physique, chimique, biologique. La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [3]. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé pour élimination des colorants dans les eaux usées à cause de son excellente capacité d'adsorption [4], mais son utilisation est limitée en raison son coût élevé. De ce fait, Les recherches sont alors orientées vers l'exploitation de matériaux naturels, de sous-produits et de déchets agricoles et certains déchets industriels en raison de leur abondance et de leurs faibles coûts.

Dans ce travail, les coques d'arachides sont choisies comme matériaux adsorbants pour l'élimination des colorants présents dans les eaux. Nous avons choisi le bleu de méthylène comme colorant cationique modèle du fait de sa très large utilisation.

Ce travail est divisé en deux parties, la première contient deux chapitres théoriques et la deuxième deux chapitres concernent la pratique.

Le premier chapitre présent une revue bibliographique sur les généralités sur la pollution des eaux et les colorants, leur classification et leur impact environnemental ainsi que les procédés mise en œuvre pour leur élimination.

Le deuxième chapitre, porte sur la présentation du phénomène d'adsorption, ces différents types, son mécanisme et sa cinétique ; les paramètres intervenant dans ce processus ont été également cités ainsi que les modèles utilisés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption

Le troisième chapitre décrit l'appareillage, les produits, le matériel utilisés, caractérisation des adsorbants et consacre essentiellement à la présentation de la procédure expérimentale, extraction de la cellulose et fabrication nanocomposite à partir des couques d'arachides, pour réaliser l'adsorption du bleu de méthylène.

Le quatrième chapitre présente les différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion des résultats obtenus.

Enfin, la conclusion générale résume les principaux résultats obtenus et propose des perspectives.

***CHAPITRE I :***  
***GENERALITES SUR LA***  
***POLUTION RT LES***  
***COLORANTS***



## **I.1. Introduction**

L'homme a toujours eu comme souci de préserver et aussi accroître ses ressources en eau dont la pollution est fondamentalement causée par le développement considérable de ses activités humaines et industrielles. Ce problème ne se traite plus à l'échelle locale ou régionale mais il est devenu de dimension mondiale [5]. Par conséquent il est peut-être utile de discuter, ne serait-ce brièvement, les différents types et sources de pollution de l'eau rencontrés assez fréquemment.

## **I.2. Types de pollution**

### **I.2.1. La pollution de l'air**

Sans parler du monoxyde de carbone qui détruit petit à petit la couche d'ozone, les usines rejettent régulièrement des fumées contenant du gaz toxique, notamment du dioxyde de soufre. Ce gaz est dangereux pour les personnes habitant aux alentours de l'usine, mais également pour l'environnement ; évacués dans l'air, ils retombent sur le sol sous forme de pluie acide. On tente d'en diminuer l'impact en posant des filtres sur les cheminées d'évacuation, ou des pots catalytiques sur les véhicules [8].

La pollution de l'air signifie l'ensemble des rejets de composés toxiques libérés par l'homme dans l'atmosphère, mais aussi les substances malodorantes qui sans être vraiment dangereuses dans l'immédiat pour les organismes vivants exercent tout de même une action perturbatrice sur l'environnement [6].

### **I.2.2. La pollution des sols**

La pollution du sol peut être d'origine industrielle ou agricole, suite à l'utilisation intensive d'engrais ou des pesticides qui s'infiltreront dans les sols. Cette pollution peut avoir plusieurs impacts sur la santé humaine, du fait de son effet sur les eaux souterraines d'une part et la bioaccumulation [7].

### **I.2.3 La pollution des eaux**

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie, à travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physicochimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Par exemple, la pollution aquatique est une altération de sa

qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines [8].

### **I.3. Sources de pollution de l'eau**

#### **I.3 .1. La pollution naturelle**

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. Des éruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions [9].

#### **I.3 .2. La pollution industrielle**

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel [10].

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- Des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...),
- Des hydrocarbures (industries pétrolières, transports),
- Des métaux (traitements de surface, métallurgie),
- Des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...),
- Des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques),
- Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agro-alimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, etc. [11]

### **I. 4. Différents types pollution de l'eau**

#### **I.4 .1. La pollution chimique**

La pollution chimique est engendrée par des substances chimiques normalement absentes, ou présentes dans l'environnement avec des concentrations naturelles plus faibles.

Elle peut être chronique, accidentelle ou diffuse. Le risque chimique est lié à la présence de constituants géologiques ou de contaminants issus des activités humaines (agriculture, industrie et aménagement).

Les pratiques agricoles et pastorales contribuent à la contamination des eaux de surfaces et souterraines par l'utilisation excessive d'engrais et de produits phytosanitaires pour l'agriculture et de produits pharmaceutiques pour l'élevage apporte traditionnellement du nitrogène et du phosphore et plus récemment des polluants émergents, qui, transportés par écoulement aux lacs et aux eaux de ruissellement, contribuent à la prolifération de la biomasse verte par les algues. Ces algues entraînent une diminution de la luminosité et une consommation excessive d'oxygène dissous dans l'eau [13], ce phénomène est connu par l'eutrophisation.

L'industrie chimique moderne exploite un très grand nombre de composés minéraux ou organiques de toxicité souvent élevée ou encore peu dégradables. On estime que plus de 530 nouvelles molécules sont mises sur le marché chaque année et qu'au total environ 120000 molécules minérales ou organiques de synthèse font l'objet d'un usage commercial dans le monde [14].

L'évolution des connaissances toxicologiques et la performance des méthodes analytiques conduit à des nouvelles questions quant à la présence des polluants émergents tels que les médicaments ou les perturbateurs endocriniens. Par ailleurs, les effets de ces substances ainsi que leurs produits de décomposition, aux doses retrouvées dans l'eau restent insuffisantes [12].

L'évaluation des risques liés à la présence de ces nouvelles substances est l'un des enjeux majeurs pour l'amélioration de la qualité de l'eau potable. Pour cette raison une liste prioritaire des molécules qui doivent faire l'objet de l'évaluation a été établie [15].

#### **I.4.2. La pollution physique**

La chaleur peut être une source de pollution de l'eau. Quand la température de l'eau monte à cause des rejets des centrales électriques classiques, les eaux superficielles subissent une désaération entraînant une diminution de leur teneur en oxygène dissous. Ce phénomène est lourd de conséquences pour la faune et la flore aquatique. La pollution thermique a également l'inconvénient d'entraver l'utilisation ultérieure de l'eau à des usages industriels ou communaux. Les polluants radioactifs comprennent les décharges d'eau d'égout des usines et

mines d'uranium. Ces polluants peuvent également provenir des isotopes naturels comme les radions. Les polluants radioactifs présents dans l'eau, constituent une source d'exposition lorsque cette eau utilisée comme eau de boisson ou sert de loisirs. L'exposition peut également résulter de l'emploi de l'eau contaminée pour l'irrigation des cultures. Certains radionucléides présents dans l'eau de mer peuvent, à la suite de divers processus biologiques, subir une concentration et entraîne une contamination considérable des organismes marins[16].

### **I.4.3. La pollution microbiologique**

La pollution microbiologique a pour origine les eaux de ruissellement provenant des installations d'élevage et des eaux usées non-traitées. Ces eaux peuvent contenir des micro-organismes pathogènes tels que les bactéries, les virus et les protozoaires [17].

## **I.5. Les types de polluants**

### **I.5.1. Les polluants organiques**

Sont les plus abondants et potentiellement les plus dangereux. Certaines de ces matières sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ces polluants peuvent être classés par familles. On trouve, les phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces substances organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels et agroalimentaires. Ces matières organiques provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune [18].

### **I.5.2. Polluants inorganiques**

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [17].

Généralement, l'implantation d'unités industrielles privilégie les sites à proximité des fleuves pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau de refroidissement des installations et aussi pour les possibilités de rejets des effluents industriels. En effet l'eau a longtemps été l'exutoire qui permettait d'évacuer ces déchets, sans respect des normes. A titre indicatif, le tableau 2 présente le seuil de toxicité des polluants minéraux. [19].

## **I.6. Les colorants**

L'utilisation des colorants dans la vie humaine date de l'antiquité. Des populations primitives ont utilisé les peintures pour les décors corporels. Les anciens égyptiens et prussien ont aussi utilisé les colorants pour teindre les rupestres et les céramiques. A l'époque, les matières colorantes utilisées étaient d'origine naturelle extraites soit des végétaux comme l'indigo ou d'animaux comme le carmin qui est extrait de la cochenille. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle. Après, ils ont été remplacés progressivement par les colorants synthétiques. Aujourd'hui les colorants constituent une matière de base dans de nombreuses industries comme le textile, le cuir, le papier, le plastique, la pharmaceutique, la cosmétique...etc. La production mondiale des colorants est d'environ 7.105 tonnes/ans [20,21].

Le déversement des colorants dans l'environnement constitue un énorme problème. La présence de ces types de contaminants dans l'eau est très visible et indésirable même à l'état de trace. De nombreuses études ont montré que l'exposition aux colorants engendre des effets négatifs sur la santé humaine.

### **I.6.1. Définition**

Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et/ou dispersant. Cette propriété de teindre résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des procédés de teinture. Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [22, 23].

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes (tableau 1) et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques anthracène, perylène...)

- Chromophores: ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.
- Auxochromes: ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  et l'intensité du maximum d'absorption. [24]

**Tableaux 1:** Les principaux groupements chromophores classés par intensité croissante [25].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

## I.6.2. Classification des colorants

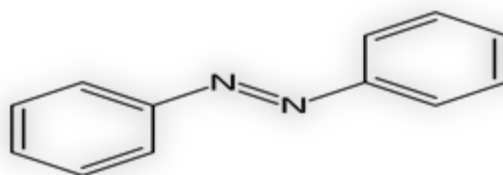
Généralement il existe deux modes de classification des colorants. Une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir...)

### I.6.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. On distingue 20 à 30 différents groupes de colorants et nous allons citer ici les groupes les plus répandus.

- **Les colorants azoïques:**

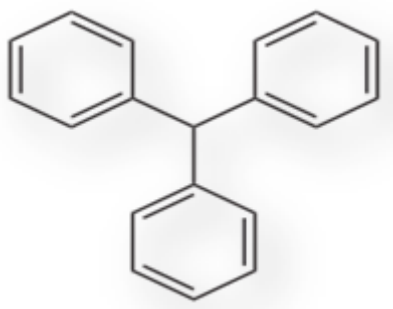
Les colorants azoïques (figure I-2) sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène. La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation [26].



**Figure 1 :** structure colorants azoïques.

- **Les colorants triphénylméthanes**

Le triphénylméthane (Figure.I.2) est un dérivé du méthane. Il est composé de trois cycles phényle liés à un carbone central. Cet hydrocarbure constitue une structure de base dans des nombreux colorants.

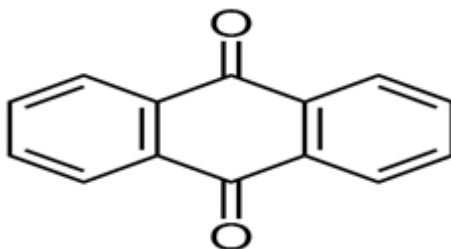


**Figure 2 :** structure de triphénylméthane.

Le triphénylméthane et ses dérivés possèdent une valeur commerciale important car ils sont utilisés intensivement dans l'industrie du papier et du textile. On les retrouve aussi dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique pour les poissons et la volaille [26].

- **Les colorants anthraquinoniques**

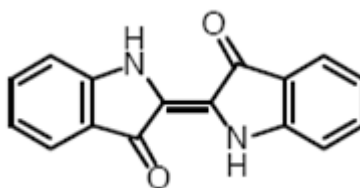
Des colorants qui sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes «hydroxyle» ou «amino». Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [27].



**Figure 3 :** Structure anthraquinoniques.

- **Les colorants indigoïdes**

Leur principe actif est l'indole (composé bicyclique) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo. Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo, provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [4].

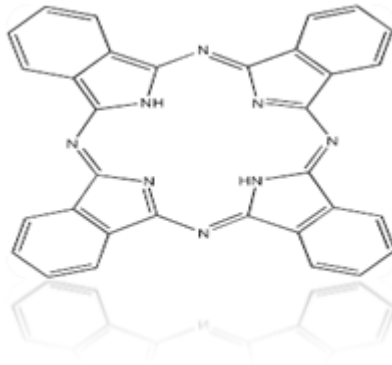


**Figure 4 :** Structure indigoïdes.

- **Colorant phtalocyanine**

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [24].

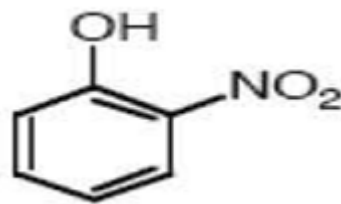




**Figure 5 :** Structure phthalocyanine.

- **Les colorants nitrés et nitrosés**

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [28].



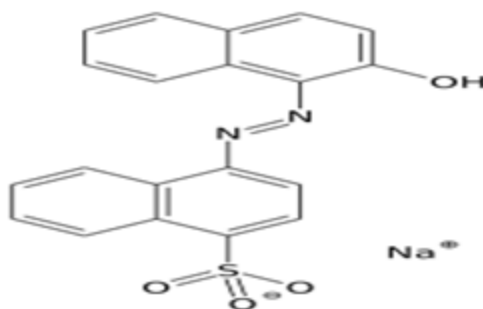
**Figure 6 :** structure de colorants nitrés et nitrosés.

### **I.6.2.2. Classification tinctoriale**

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles.

- **Colorants acides ou anioniques**

Ce sont des colorants qui comportent une ou plusieurs fonctions acides surtout: COOH, SO<sub>3</sub>H et SO<sub>3</sub>Na. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule du colorant au sein du solvant [29]



**Figure 7 :** structure Colorants acides ou anioniques.

- **Colorants réactifs**

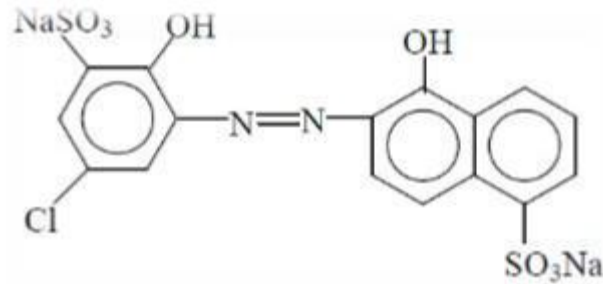
Les colorants réactifs, les plus récemment découverts, permettent d'établir des liaisons covalentes entre eux et les fibres d'où la solidité des teintures réalisées. Ils appartiennent à diverses classes chimiques telles que les azoïques et les phtalocyanines. Les molécules de ces composés comportent des atomes labiles dont le départ permet la réalisation de liaisons covalentes avec les groupes appartenant aux fibres tels que les OH de la cellulose et les NH<sub>2</sub> et NH des polyamides [30].

- **Les colorants basiques ou cationiques**

Ils sont des sels d'amines organiques, donc ayant une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent. Des nuances très vives et très résistantes [31].

- **Les colorants à mordant**

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [32]. Il en résulte la formation d'un complexe très solide et stable. En teinturerie industrielle, les sels les plus utilisés sont à base de bichromate, c'est pourquoi on parle de colorants au chrome.



**Figure 8 :** Exemple de colorant à mordant (Colorant C. I. mordant bleue 9).

- **Colorants métallifères**

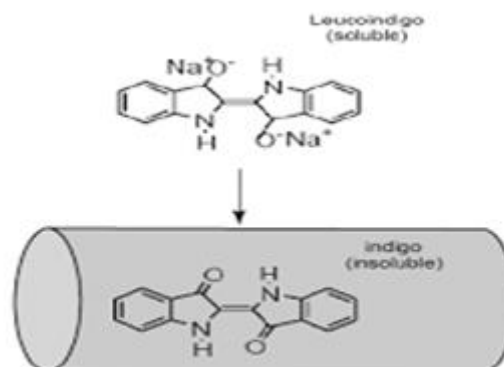
Les colorants métallifères (également appelées pré-métallisés) ont une grande affinité pour les fibres protéiniques. Parmi les colorants métallifères, les colorants à complexes métallifères conviennent également pour les fibres polyamides.

Plus de 65 % de la laine est aujourd'hui teintée à l'aide de colorants au chrome où de colorants à complexes métallifères et environ 30 % du polyamide est teint à l'aide de colorants à complexes métallifères.

La solidité à la lumière est excellente, tandis que la solidité au lavage n'est pas aussi bonne qu'avec les colorants au chrome [24].

- **Colorant de cuve**

Les colorants de cuve sont normalement insolubles dans l'eau, mais ils deviennent solubles dans l'eau et substantifs pour la fibre après réduction en milieu alcalin. Ils sont ensuite oxydés et retrouvent leur état insoluble d'origine et restent ainsi fixés sur la fibre [24].



**Figure 9 :** Schéma de la formation du colorant cuve soluble.

### I.6.3. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants:

- ✚ Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire) ; de décoration ; de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ... ;
- ✚ Dans l'industrie des matières plastiques (pigments) ;
- ✚ Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments) ; -
- ✚ Dans l'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- ✚ Dans l'industrie des cosmétiques ;
- ✚ Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- ✚ Dans l'imprimerie (encre, papier)

### I.6.4. Toxicité des colorants

La prise de conscience, quant à la dangerosité de certains colorants, a commencé vers 1890 où l'on surveillait essentiellement les teneurs en cuivre, en arsenic et en plomb dans les colorants synthétiques ou minéraux. Cependant, bien que des toxicologues aient auparavant mis en évidence chez des animaux le risque de cancer lié à l'ingestion de certains colorants azoïques rouges, ce n'est qu'après la Seconde Guerre Mondiale que de sérieux tests biologiques ont abouti à la remise en cause de la plupart des colorants utilisés. Dès lors, une réglementation plus exigeante a été instaurée entre 1940 et 1960, induisant la décroissance du nombre de colorants portés sur les listes d'autorisation. En 1960, tout colorant mis sur le marché est systématiquement soumis à des tests toxicologiques.

Le caractère électro-attracteur des groupes azo, génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [33].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. L'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [34,35].

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines [36]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut

facilement se rompre sous l'action enzymatique des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [37].

### I.6.5. Procédés de traitement des rejets des colorants

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles, sont regroupées dans le **Tableau I.2** [38,39].

**Tableau 2.** Les techniques de dépollution [38,39].

Types de traitement	Les techniques de dépollution
Physique	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),</li> <li>- Adsorption (sur charbon actif),</li> <li>- Osmose inverse, filtration</li> </ul>
Thermique	Incinération
Chimique	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxydation en phase liquide (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),</li> <li>- Réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),</li> <li>- Méthode complexométrique,</li> <li>- Echange d'ions (résine échangeuse d'ions).</li> <li>- les procédés d'oxydation avancés (POA).</li> </ul>
Biologique	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Traitement aérobie,</li> <li>- Traitement anaérobie.</li> </ul>

## ***CHAPITRE II : ADSORPTION***

Dans ce chapitre, nous discuterons du processus qui fait l'objet de cette recherche appliquée. C'est l'adsorption, de sa découverte à ses nombreux types, méthodes et divisions. Et ensuite comment modéliser le travail sur les modèles cinétiques et les isothermes.

## II.1. Historique

L'adsorption a été utilisée dès l'antiquité où les propriétés adsorbantes des argiles ou du charbon étaient déjà connues, pour la purification d'huiles ou la désalinisation d'eau par exemple. Les premières mesures quantitatives de constituants adsorbés ont eu lieu dans les années 1770 tandis que les premières mesures de chaleur d'adsorption sont publiées quant à elles en 1854. [40]

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 20<sup>ème</sup> siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques [41].

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [41].

## II.2. Définition de l'absorption

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels ;

- L'adsorption 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 [40].
- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbat / adsorbant).
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [41].
- L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [42].

### II.3. Les types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [43]

#### II.3.1. L'adsorption physique (physisorption)

C'est un phénomène réversible dû principalement aux forces de van der Waal et aux liaisons hydrogènes entre les molécules d'adsorbat et les atomes de la surface de l'adsorbant. La physisorption est caractérisée par [44] :

- ✚ La rapidité de l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- ✚ La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température.
- ✚ La réversibilité est relativement facile.

#### II.3.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

Ce type d'adsorption résulte des forces de liaison de nature chimique, ionique, covalente ou par transfert de charge. C'est une réaction irréversible qui se déroule à la surface de l'adsorbant. Les molécules adsorbées ont une localisation précise sur la surface due à la formation d'une liaison chimique entre la molécule d'adsorbat et un site spécifique sur la surface. Les énergies mises en jeu sont supérieures à 40 kilojoules par moles.

L'adsorption chimique est caractérisée par la rupture et la création de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant [44].

L'équilibre d'adsorption est atteint très lentement entre la phase adsorbée et le milieu fluide. L'augmentation de la température conduit à l'augmentation de la quantité de matière adsorbée [45].

**Tableau 3** : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [46].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Processus relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat

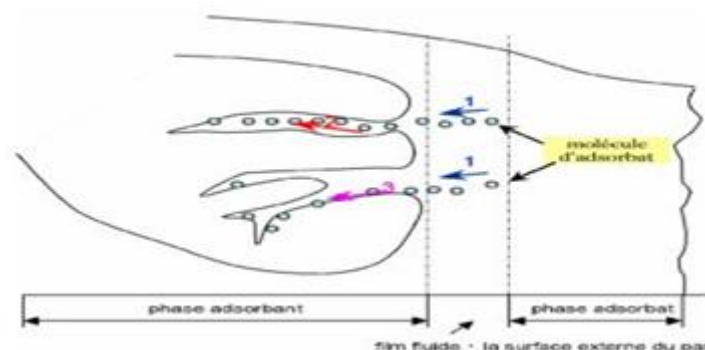


Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Chaleur d'adsorption	Inferieur a 10kcal/mo	Supérieur à 10kcal/mol
Energies mise en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

## II.4. Le mécanisme d'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide ou gaz contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du l'adsorbant [47]. Ce processus se déroule en trois étapes (**Figure II.1**) [48].

- **Diffusion externe** : correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant
- **Diffusion interne** : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de gradient de concentration du soluté.
- **Diffusion de la surface au contact des sites actifs** : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.



**Figure 10:** le mécanisme d'adsorption.

## II.5. Les facteurs influents sur l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- **Surface spécifique des adsorbants**

L'adsorption est un phénomène de surface qui est directement lié à la surface spécifique. Elle augmente avec l'augmentation de la surface spécifique de l'adsorbant [49].

- **Solubilité de l'adsorbat**

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. L'adsorption augmente avec la diminution de la solubilité des composés adsorbés [50].

- **pH :**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leur traitement (coagulation, floculation, oxydation, etc...) donc, il est plus judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH [50].

- **Température**

L'adsorption physique s'effectue à basse température (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique), ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C [51].

- **Structure moléculaire de l'adsorbat**

Plus la structure moléculaire des particules à fixer est importante, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles, ce qui fait diminuer le nombre de sites libres pour les autres molécules [52].

- **Masse moléculaire de l'adsorbat**

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande.

- **Masse de l'adsorbant**

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse d'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide solide optimal est recommandé.

- **Nature des groupements fonctionnels de surface**

Bien que les propriétés précédemment situées jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption, ce sont les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant qui influent principalement sur celle-ci [53].

- **Polarité :**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine [54].

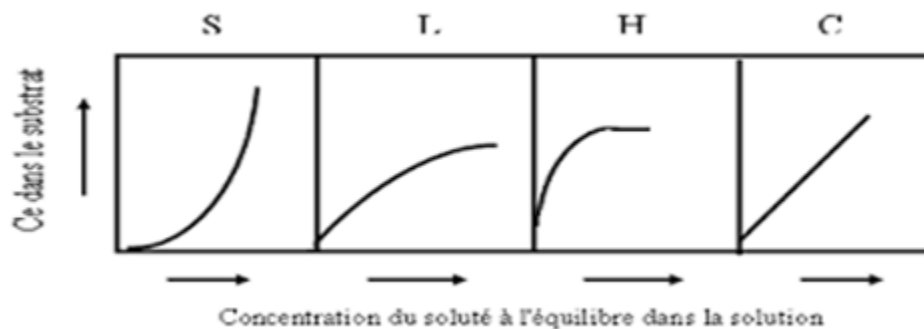
- **L'agitation**

L'agitation peut avoir une influence sur la distribution des molécules du soluté dans la solution. Elle permet une bonne homogénéisation de la suspension de façon à atteindre plus rapidement l'état d'équilibre [54].

## **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 par des équations mathématiques, non cinétiques. Ces expressions mathématiques sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. 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. Il convient, Cependant, de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes de celle-ci. Ils permettent seulement une comparaison entre différents systèmes [55].

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



**Figure 11:** Allure des isothermes d'adsorption.

Cette classification tient compte, entre autres, d'un certain nombre d'hypothèses [56].

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

Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

#### ➤ **Type S :**

Les interactions avec la surface adsorbante deviennent de plus en plus fortes quand  $C_e$  augmente, c'est-à-dire quand la quantité adsorbée augmente. Ce type d'isotherme a une pente nulle à l'origine et indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire (ex : phénol sur alumine) [57].

#### ➤ **Type L :**

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles, et possède une pente finie à l'origine. [67]

➤ **Type H :**

Les interactions avec la surface adsorbante deviennent de moins en moins fortes quand  $C_e$  augmente, c'est-à-dire quand la quantité adsorbée augmente. L'isotherme ne commence pas à zéro mais à une valeur positive avec une pente infinie à l'origine, elle indique une haute affinité, souvent observé pour des solutés absorbés sous forme de micelles. Signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale [57].

➤ **Type C :**

Ligne droite. Signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage (partage constant). Concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [57].

Seule l'isotherme de Langmuir a pu être généralisée au cas d'une adsorption compétitive dans des systèmes à plusieurs solutés [57].

## II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente, à une température donnée, la variation de la quantité d'une substance adsorbée sur le solide en fonction de sa concentration à l'équilibre dans la phase liquide. Parmi les formalismes qui sont très utilisés pour la description des isothermes d'adsorption, malgré leur apparente simplicité, ceux de Langmuir et de Freundlich.

### II.7.1. Théorie de Langmuir

Elle se base sur les hypothèses suivantes [40] :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.
  - Tous les sites sont identiques.
  - Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono moléculaire.
  - L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.
- Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface.

Langmuir a établi une équation de la forme :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{qm \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Avec:

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mmol/g).

$x$  : masse adsorbée à l'équilibre (mg).

$m$  : masse d'adsorbant (g).

$q_m$  : quantité nécessaire pour convertir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté ou c'est la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

$b$  : constante de Langmuir  $K_L$ .

La linéarisation de cette fonction donne :

$$\frac{c_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e + \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m}\right)$$

Le trace de  $\frac{c_e}{q_e} = f(C_e)$  est une droite de pente  $\frac{1}{q_m}$  ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre  $q_m$  et  $K_L$ .

Le facteur de séparation  $R_L$  défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Où :

$R_L$  : facteur de séparation (adimensionnel).

$K_L$  : constante de Langmuir (l/mg).

Selon les valeurs obtenues, le procédé d'adsorption est jugé comme :

Non favorable : si  $1 < R_L$

Linéaire : si  $R_L = 1$

Favorable : si  $0 < R_L < 1$

Irréversible : si  $R_L = 0$

### II.7.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation :  $q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$

Tel que :

$K_f$  et  $n$  : constantes caractéristiques.

$K_f$  (mg/g) : peut être prise comme capacité relative d'adsorption.

$1/n$  : indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface.

Selon Freundlich, cette équation admet les hypothèses suivantes :

- Adsorption en multicouche ;
- Site d'adsorption énergétiquement hétérogène ;
- Pas de capacité maximale d'adsorption ;
- Interaction adsorbant- adsorbat prise en compte ;
- Limitation en milieu dilué ; le modèle n'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations.
- Les sites d'absorption les plus forts vont être occupés les premiers et la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation de sites.

L'équation linéaire de Freundlich est donnée par :  $\ln q_e = \ln(K_f) + (1/n) \cdot \ln(C_e)$

La détermination des paramètres de ce modèle se fait en traçant  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ , l'ordonnée à l'origine représente  $\ln(K_f)$  et la pente  $(1/n)$ .

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 :

- ✚  $1/n=1$  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. (ou de type H pour des valeurs plus faibles, H est un cas extrême du type L).

## II.8. La cinétique d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption peuvent être également représentés et étudiés d'un point de vue cinétique. Les données cinétiques expérimentales concernant la quantité adsorbée de colorant en fonction du temps de contact permettent d'obtenir des renseignements intéressants sur les étapes d'adsorption. La cinétique de fixation résulte, en effet, de différentes étapes comprennent trois étapes de transfert de matière (diffusion au cœur de la solution, diffusion de film, et la diffusion intraparticulaire) et une étape réactionnelle d'adsorption par chimisorption. De nombreux modèles cinétiques ont été proposés pour distinguer entre ces différentes étapes, et déterminer l'ordre des réactions de fixation, mais seulement deux modèles très connus dans la littérature ont été utilisés dans ce travail [57] :

### II.8.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

L'équation du pseudo premier ordre, dite équation de Lagergren (1898), décrit l'adsorption dans un système solide-liquide. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_e$ , et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [58]. Autrement dit, l'adsorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre.

Ce système peut être décrit par la relation :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Tel que :

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

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

$k_1$  : constante de vitesse de Lagergren.

L'intégration de cette équation entre 0 et  $t$  pour le temps et entre 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire de Lagergren :  $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$

Le tracé la courbe  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  permet de déterminer la constante  $K_1$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ .

### II.8.2. Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre

Le modèle du pseudo-second ordre est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption et il s'exprime selon l'équation suivante [59]



$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Tel que :

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

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

$K_2$  : constante de vitesse du modèle cinétique du 2ème ordre (mg.g-1.min-1).

L'intégration de cette équation entre 0 et  $t$  pour le temps et entre 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot (q_e)^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$$

Le tracé la courbe  $t/q$  e en fonction de  $t$  permet de déterminer la constante  $K_2$  et la  $t$  quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ .

## II.9. Les adsorbants

### II.9.1. Les critères de choix d'adsorbants industriels

Les adsorbants industriels doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont :

- ✓ Haute capacité d'adsorption ;
- ✓ Grande efficacité ;
- ✓ Sélectivité élevée ;
- ✓ Résistance physique ;
- ✓ Inertie chimique ;
- ✓ Aptitude à être régénéré facilement ;
- ✓ Prix peu élevé.

### II.9.2. Principaux adsorbants industriels

Les principaux adsorbants industriels sont [60] :

- ✚ Les Argiles et terre décolorantes
- ✚ Les Gels de silice
- ✚ L'alumine et bauxite activées
- ✚ Les tamis moléculaires
- ✚ Les Charbon actifs

✚ Le Noir animal (obtenu par la carbonisation d'os).

### II.9.3. Les propriétés physiques des adsorbants

Tous les adsorbants précédents sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- ✚ Porosité interne ;
- ✚ Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac
- ✚ Masse volumique apparente de la couche en vrac ;
- ✚ Masse volumique de la particule.
- ✚ Masse volumique vraie.
- ✚ Surface spécifique des pores.
- ✚ Rayon moyen des pores.
- ✚ Capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais.

### II.10. Les 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 [61]. 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.

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale  $C_x (H_2O)_y$ . Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche [62-63].

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories :

- **Les biosorbants d'origine aquatique** : désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède

de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physicochimiques (chitosan).

- **Biosorbants d'origine agro-industrielle** : cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants.

Il n'existe pas une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle.

## II.11. Domaine d'application de l'adsorption

De nombreuses applications de l'adsorption résultent des trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir [64] :

- ✚ La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- ✚ La rétention des composants à très faible concentration, par exemple, des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent aux produits, couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité ;
- ✚ La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange. Parmi les applications, on cite :
  - ✚ Le séchage, la purification et la désodorisation des gaz
  - ✚ Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique) ;
  - ✚ Le raffinage des produits pétroliers ;
  - ✚ La catalyse de contact ;
  - ✚ La récupération de solvants volatils et d'alcool dans les processus de fermentation ;
  - ✚ La décoloration des liquides ;
  - ✚ La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) ;
  - ✚ Dessiccation des gaz et des produits organiques industriels.

### ➤ L'arachide :

L'arachide est une plante annuelle de la famille des légumineuses, elle produit des fleurs jaunes qui une fois fécondées donneront naissance à des fruits souterrains, nommés « cacahuètes ». Elle ne sera vraiment productive que dans les régions les plus chaudes de notre pays (à Oued souf).



**Figure 12 :** Plante de cacahuètes.

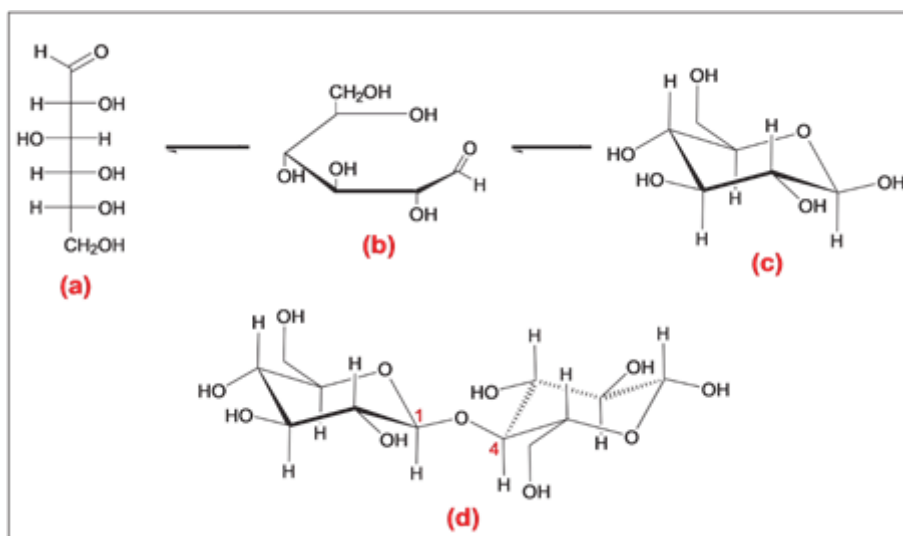
La coque d'arachide est le principal déchet obtenu après décorticage de l'arachide, qui peut être utilisée comme un combustible domestique dans certains pays en croissance.

La coque d'arachide est un produit essentiellement cellulosique et constitue une bonne matière pour la production furfural. Elles peuvent servir à la fabrication des planches d'agglomérés utilisés en menuiserie et des briquettes de combustibles. Elles servent de combustibles dans les chaudières qui alimentent de nombreuses huileries. Certaines inquiétudes ont été émises vis-à-vis de la nature dangereuse de la coque d'arachide et de son impact sur l'environnement et la santé mais à la lumière de l'information apportée par les autres chercheurs et par la richesse de sa composition chimique, la coque d'arachide apparaît comme un fragment d'organe très intéressant pour analyser et identifier ses propriétés chimiques.

L'utilisation des coques d'arachide en tant qu'un adsorbant naturel pour l'élimination des colorants comme le remazole brillant bleu [65], cristal violet [66-67] et des métaux lourds tels que le cuivre [68-69], le chrome [70] et le plomb [71-72] a été développée. Ces recherches ont constaté que ce procédé d'adsorption d'application simple et économique est de plus en plus étudié pour récupérer des polluants et permet d'améliorer les performances et que cette technique est prometteuse pour des applications industrielles en utilisant un matériau à faible coût.

### ➤ La cellulose :

En 1838, Anselme Payen, un chercheur français a découvert la cellulose et il l'a défini comme un résidu résistant au prétraitement acide et basique des parois végétales [14]. La cellulose est un homo-polymère relativement ordonné et linéaire, formé d'unités de glucose anhydre ou  $\beta$ -D-glucopyranose (appelé aussi unité glucosidique de masse molaire de 162g/mol). La cellulose a comme monomère la cellobiose, un disaccharide, (degré de polymérisation, DP=2), constitué de deux unités glucose reliées par des liaisons  $\beta$ -1,4 glycosidiques d'une manière covalente (Figure II-4) et des liaisons hydrogène qui lui offrent une structure tridimensionnelle plus ou moins cristallin.



**Figure 13** : Représentations de la projection de Fischer ou chaîne ouverte du D-glucose (a),sa structure a cycle ouvert (b), sa forme chaise cyclique( $\beta$ -D-glucopyranose) (c) et la structure de la cellobiose (d) avec une liaison  $\beta$ -1,4-glycosidique entre les deux unités glucose.

## ***CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES***

Notre travail s'inscrit dans un projet doctoral de M<sup>me</sup> BEN AZOUZ Kheira ; membre dans le laboratoire de valorisation des ressources naturelles et assurance qualité à la faculté SNV de Bouira où nous avons réalisé notre expérimentation.

Les points développés dans ce chapitre font le tour de 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 adsorbants, le déroulement des expériences et la méthode d'analyse choisie.

### III.1. Matériels et appareillage

L'ensemble de matériel utilisé dans cette étude est résumé dans le Tableau 4.

**Tableau 4:** Liste de matériel utilisé pendant l'expérimentation.

Verrerie et petit Matériel	Appareils	Matière première et Produits utilisés
<ul style="list-style-type: none"> <li>● Bêchers (500 ml, 250 ml).</li> <li>● Fioles (500 ml, 250 ml, 100ml).</li> <li>● Erlenmeyers.</li> <li>● Verre de montre.</li> <li>● Micropipette (1ml).</li> <li>● Eprouvette graduée.</li> <li>● Entonnoirs.</li> <li>● Tubes à essai.</li> <li>● Pissettes.</li> <li>● Papier filtre.</li> <li>● Tamis</li> <li>● Barreaux magnétiques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Thermomètre.</li> <li>● pH mètre.</li> <li>● Etuve.</li> <li>● Centrifugeuse type (ROTOFIX 32 A)</li> <li>● Une balance analytique type (ADVENTURER™)</li> <li>● Plaque chauffante magnétique multipostions.</li> <li>● Spectrophotomètre UV-visible (Agilent Technologies) type (Cary 60 UV-Vis)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Coquilles d'arachide</li> <li>● Bleu de méthylène (BM)</li> <li>● L'hydroxyde de sodium (NaOH)</li> <li>● L'acide chlorhydrique (HCl)</li> <li>● Chlorure de sodium (NaCl)</li> <li>● Chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>)</li> <li>● Hypochlorite de sodium (NaClO)</li> </ul>

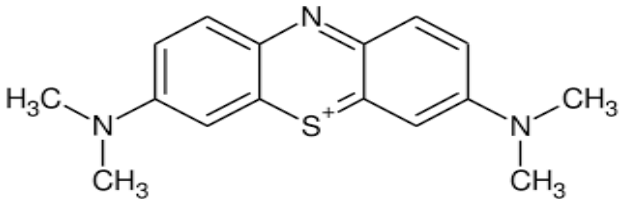
#### III.1.1. Le colorant étudié (bleu de méthylène)

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCl. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Le

bleu de méthylène est le plus important des colorants basiques, il est utilisé dans la teinture de plusieurs supports, notamment la soie, le coton et le bois, pour la coloration temporaire du papier et dans le domaine chimique, biologique et médical. Il se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux.

Ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau 5 :

**Tableau 5 : Caractéristiques de bleu de méthylène.**

Nom commerciale	Bleu de méthylène ou chlorure tétraméthylthionine.
Nom selon l'UPAC	Chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénazathionium.
Formule brut	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl
Structure chimique	
Masse molaire (g/mol)	319,85
$\lambda_{\max}$ (nm)	664
Famille	Colorant cationique
pH	5,9
Point de fusion (C°)	180

### III.1.2. Matière première utilisé

L'arachide est une plante annuelle à fleurs jaunes de 20 à 90 cm de hauteur. Originaires de l'Amérique du sud, elle est cultivée dans tous les pays tropicaux et subtropicaux [1]. de la famille des légumineuses qui une fois fécondées donneront naissance à des fruits souterrains, nommés « cacahuètes ». Elle ne sera vraiment productive que dans les régions les plus chaudes de notre pays (à Oued souf). Concernant le choix du déchet agricole utilisé comme



adsorbant dans ce présent travail notamment les coques d'arachide, on a pris en considération les deux paramètres suivants :

- La disponibilité locale de ces substances en grande quantité ;
- leurs faible coût et ne sont pas destinées à une autre utilisation.

### **III.1.3. Préparation d'adsorbant**

La préparation de l'adsorbant est réalisée comme suit :

- **Le lavage :**

Les coques d'arachides sont triés pour éliminer les impuretés, sont coupées en petits morceaux puis lavées avec l'eau distillée puis séchées à l'air libre ensuite laissés sécher dans l'étuve à 45°C pendant 24 heures.

- **Le Broyage :**

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille.

- **Tamissage :**

Tamisée pour extraire la fraction de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles comprise entre 125µm et 0.5mm.

- **Le séchage :** Le broyat obtenu a été séché dans l'étuve à 75°C jusqu' au poids fixe.



(A)



(B)

**Figure 14 :** la coquille brute avant (A) et après (B) le broyage.

### III.1.4. Caractérisation de matériau obtenu

#### III.1.4.1. Détermination du taux d'humidité

Le principe de ce teste, repose sur le chauffage de l'échantillon à 110°C jusqu'à poids constant. Le poids de l'échantillon avant et après chauffage est respectivement  $m_i$  et  $m_f$ . Le taux humidité est calculé par la relation suivante :

$$\text{Taux humidité} = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} * 100$$

#### III.1.4.2. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie (IR) a été proposée comme la méthode la plus rapide et la plus efficace pour la caractérisation, la haute cristallisation de l'échantillon entraîne l'apparition d'une série de pics d'absorption [80].

Les ondes infrarouges sont les ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre le visible et les microondes. La spectrométrie IR est une technique basée sur l'absorption de ces ondes par les molécules organiques ou inorganiques, ce qui induit des vibrations des liaisons chimiques. Ces vibrations peuvent être de deux types, selon l'énergie de l'onde absorbée : élongation ou rotation. Les premières consistent en un mouvement le long de la liaison chimique, de telle manière que la distance interatomique varie. Les secondes font intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome. La fenêtre spectrale où les ondes IR sont généralement utilisées est comprise entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ [1].

#### III.1.4.3. Détermination de pH de charge nulle (pHpzc)

Le pH<sub>pzc</sub> ou 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 [2]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

Des solutions à 0,01M de NaCl et des pH compris entre 2 et 10 (ajusté par ajout d'une solution aqueuse de NaOH ou de HCl) ont d'abord été préparées. 0,15 g de coques d'arachide sec est mis en contact avec 50ml de chacune des solutions contenues dans des flacons bouchés. Les suspensions sont agitées pendant 24h à température ambiante. Chaque solution est ensuite filtrée à l'aide d'un papier filtre et une nouvelle mesure du pH est effectuée. On

trace la courbe représentant  $\text{pH final} = f(\text{pH initial})$ . Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  correspond alors au pH de la solution pour laquelle la courbe traverse la première bissectrice ( $\text{pH final} = \text{pH initial}$ ) [3,4].

Si le pH de la solution est inférieur au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons  $\text{H}^+$  de la solution,  $\text{Ad} \xrightarrow{\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}} \text{Ad}^+$  le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement.

Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions  $\text{OH}^-$  de la solution  $\text{Ad} \xrightarrow{\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}} \text{Ad}^-$  donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement (favorise l'adsorption des colorants cationiques, augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de l'adsorbant et la charge positive de colorant) [5].



**Figure 15** : Expérience de détermination du  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ .

### III.2. Préparation des solutions de bleu de méthylène et quantification

Une solution mère (1000 mg /l) du colorant BM a été préparée avec de l'eau bi distillée ; différentes dilutions de la solution mère ont été préparées en fonction des besoins de l'expérience. Le pH des solutions a été ajusté en ajoutant du NaOH (0,1 M) ou du HCl (0,1 M).

La concentration de colorant a été quantifiée avant et après adsorption à l'aide d'un spectrophotomètre UV/VIS OPTIMA SP-nano3000 UV-V, avec une absorbance maximale  $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$ . La concentration de colorant dans les échantillons expérimentaux a été estimée à partir de la courbe d'étalonnage.

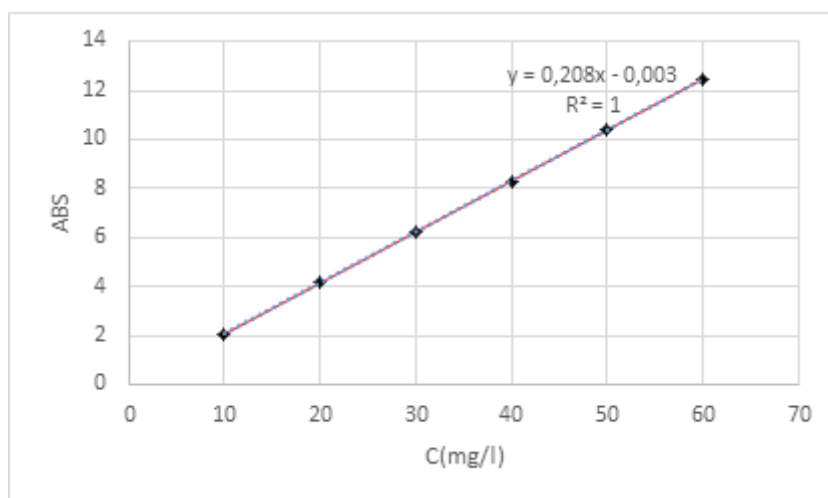


Figure 16 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

### III.3. Les essais d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles d'arachide

L'étude de l'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles d'arachide broyées a été effectué en batch où des béchers de 100ml de solution synthétique de BM, ont été placés sur une plaque agitatrice multiposte sous agitation de 200 tr/min. Le pH de la solution de BM, la température, la masse des coquilles d'arachide sur le volume de BM, les concentrations initiales de BM et le temps de contact ont été choisis dans chaque cas suivant l'exigence de la manipulation.

Après filtration par centrifugation, la quantité de colorant BM adsorbée par les coquilles d'arachide  $q_t$  (mg/g) a été calculée en utilisant l'équation du bilan massique (1).

$$q_t = ((C_i - C_f) V) / W \dots\dots\dots (1)$$

Où ;

$q_t$  (mg/g) est la capacité d'adsorption à tout moment  $t$ .

$C_i$  (mg/l) est la concentration initiale de colorant.

$C_f$  (mg/l) est la concentration de colorant après adsorption.

$W$  (g) est la masse des coquilles d'arachide et  $V$  (ml) est le volume de la solution colorée.

Dans une autre étape, le pourcentage d'élimination de BM a été calculé en utilisant l'équation (2).

$$\text{Elimination (\%)} = ((C_0 - C_f) / C_0) * 100 \dots\dots (2)$$

Où ;

$C_0$  (mg/l) est la concentration initiale de colorant.

$C_f$  (mg/l) est la concentration de colorant après adsorption .



**Figure 17** : Spectrophotomètre UV-VIS.

### III.3.1. Détermination du temps d'équilibre et Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption du colorant par le matériau utilisé permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption du matériau vis-à-vis des polluants [6]. Pour réaliser cette étude et pour déterminer le temps d'équilibre d'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide, nous avons mélangé des volumes de 100 mL de solutions de colorant à des concentrations de 10 à 90 mg/l, avec des masses de 0,1 g des couques d'arachides dans des béchers de 250 mL à température ambiante. L'homogénéisation des mélanges est assurée avec une agitation constante de 200 tr/min. Des prélèvements ont été effectués à différents intervalles de temps. Après filtration par centrifugation ; ils sont analysés par UV-VIS. La capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  (mg/g) au temps  $t$  (min) a été calculée par l'équation :

$$q_e = ((C_i - C_e) V) / W \dots\dots\dots (3)$$

Où ;

$q_e$  (mg/g) est la capacité d'adsorption à l'équilibre.

$C_e$  (mg/l) est la concentration à l'équilibre de la solution de BM.

### III.3.2. Détermination des effets des paramètres influençant l'adsorption

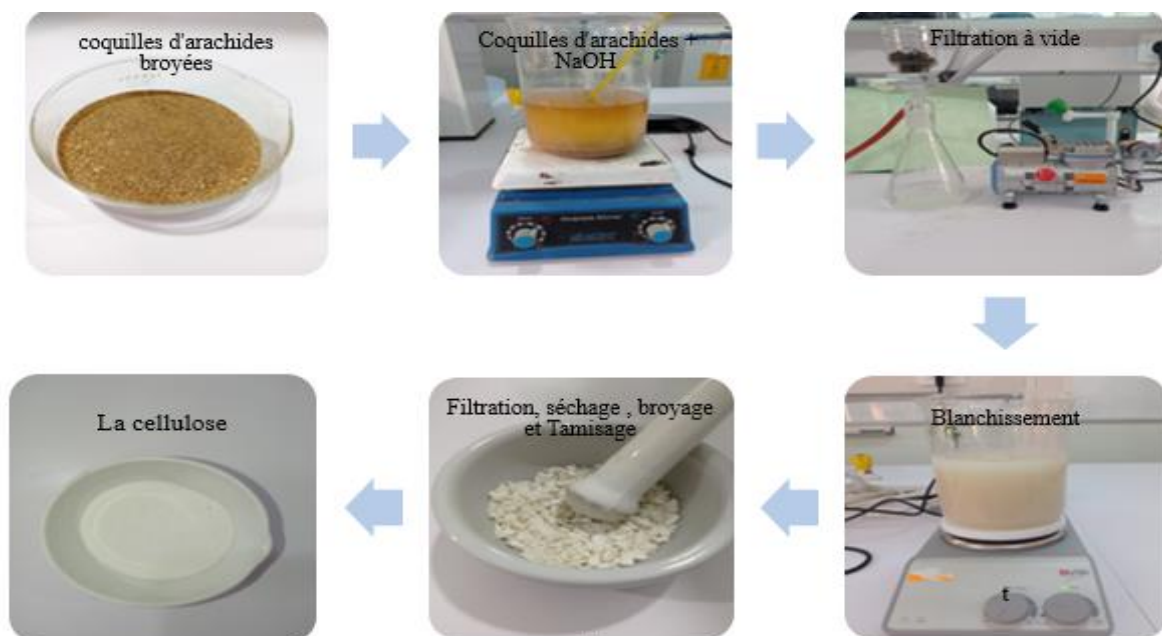
L'adsorption de BM sur les coquilles d'arachides broyées a été influencé par des facteurs tels que ; la concentration de l'adsorbat, la concentration de l'adsorbant, le temps de contact, la température et le pH du milieu. Pour étudier l'effet de chaque paramètre nous avons réalisé des manipulations en batch en mélangeant les coquilles d'arachides dans 100 ml de BM sous agitation de 200 tr/min suivant l'exigence de la manipulation de ces facteurs.

### III.4. Extraction de la cellulose à partir des coques d'arachides

Cinq cents millilitres d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 6,0 % ont été préparés dans un erlenmeyer avec 50 g de coque d'arachide broyé pour délignifier les échantillons. Ce mélange a été chauffé à 70 °C et agité pendant 4 heures à l'aide d'un agitateur magnétique. Une valeur de pH neutre a été obtenue après filtration des déchets de lignine noire avec un lavage constant de la partie solide à l'aide d'eau distillée. Le mélange a été laissé sécher à l'air pendant une nuit et le produit obtenu après le traitement au NaOH est noté N1-Ar.

De plus, le mélange neutralisé subit un blanchiment par addition de 300 ml d'une solution d'hypochlorite de sodium à 6,0 % (NaClO). Le mélange a été agité pendant 2 heures à 70°C en utilisant l'agitateur magnétique et la partie solide a été filtrée du liquide. Ensuite, le produit a subi un blanchiment supplémentaire environ six fois, consécutivement, avant de laver le produit avec de l'eau distillée pour donner de la cellulose neutre. Après cela, il a été séparé par filtration et le produit solide obtenu était de la cellulose.

Enfin, la cellulose pure a été laissée sécher à l'air pendant une nuit pour une utilisation ultérieure et le produit obtenu après le traitement au NaClO est désigné par B1-Ar [7].



**Figure18** : Les étapes de préparation de la cellulose.

**III.5. Préparation du nanocomposite ZnO-cellulose**

La cellulose extraite a été dispersée uniformément dans une solution aqueuse de 0,2 mol/l  $\text{ZnCl}_2$  pour assurer le rapport solide-liquide de 1 :50 (g/ml). Par la suite, une solution aqueuse de NaOH de 1mol/l a été versée progressivement dans la suspension mixte ci-dessus avec le  $\text{Zn}^{2+} : \text{OH}^-$  de 1 :5, puis réagi à 200 tr/min pendant 2 h à la température ambiante. Le mélange a été lavé avec de l'eau di ionisée par centrifugation pendant trois fois et séché pour obtenir le nanocomposites ZnO / Cellulose [8].

**III.6. Adsorption de Bleu de Méthylène sur ZnO-Cellulose préparé**

Après la préparation de nanocomposite ZnO-Cellulose à partir des coquilles d'arachides le matériau obtenu a été testé dans la décoloration des eaux usées. Dans ce contexte L'étude de l'adsorption du colorant BM sur nanocomposite ZnO Cellulose a été réalisée suivant les mêmes étapes de la première partie ; adsorption de BM sur les coquilles d'arachide.

## ***CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION***



Ce chapitre sera consacré à la présentation des résultats des essais d'adsorption. Dans la première partie nous avons intéressé à l'étude de l'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles d'arachides broyées. L'influence des différents paramètres sur ce processus d'adsorption a également été étudiée. La cinétique d'adsorption a été mise en évidence et modélisée grâce à l'exploitation de deux modèles empiriques : pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre. En dernier lieu, nous avons étudié les isothermes d'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide. Afin de modéliser ces isothermes, deux modèles ont été exploités, modèle de Langmuir et modèle de Freundlich.

Après l'extraction de la cellulose à partir des coquilles d'arachide nous avons préparé le ZnO- Cellulose afin de l'exploiter dans la décoloration des eaux usées. L'adsorption de bleu de méthylène sur le ZnO a été étudiée suivant le même protocole suivi dans la première partie.

#### **IV.1. Résultats de la caractérisation des coquilles d'arachides broyées**

##### **IV.1.1. Le Taux d'humidité**

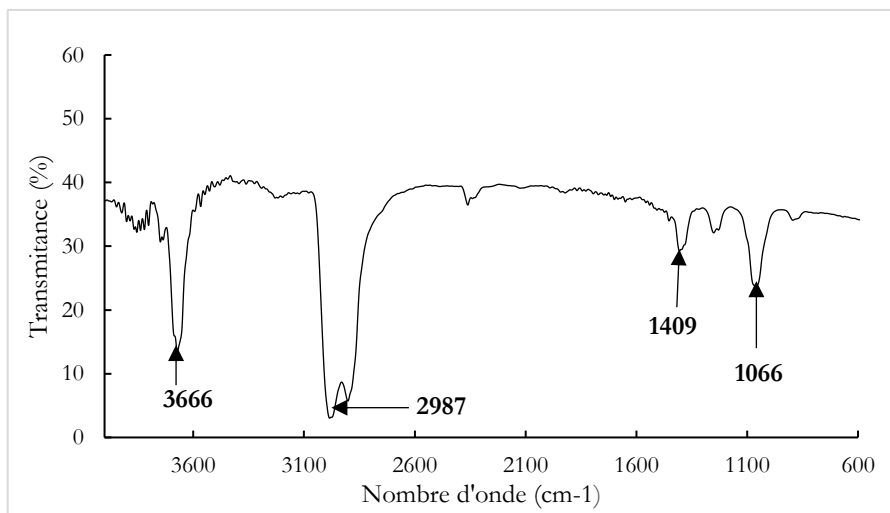
$$\text{Taux humidité} = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} * 100 = ((90 - 86.599) \text{ mg} / 90 \text{ mg}) * 100$$

$$\text{Taux humidité} = 3.77 \%$$

##### **IV.1.2. Caractérisation des coquilles d'arachides broyées par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier**

L'analyse des adsorbants par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée au Laboratoire de Chimie de l'Université Akli Mohand Oulhadj à Bouira, afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers. Cette analyse a été menée à l'aide un appareil de spectroscopie infrarouge FT/IR-4200 type A, sur une plage de longueur d'ondes allant de 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

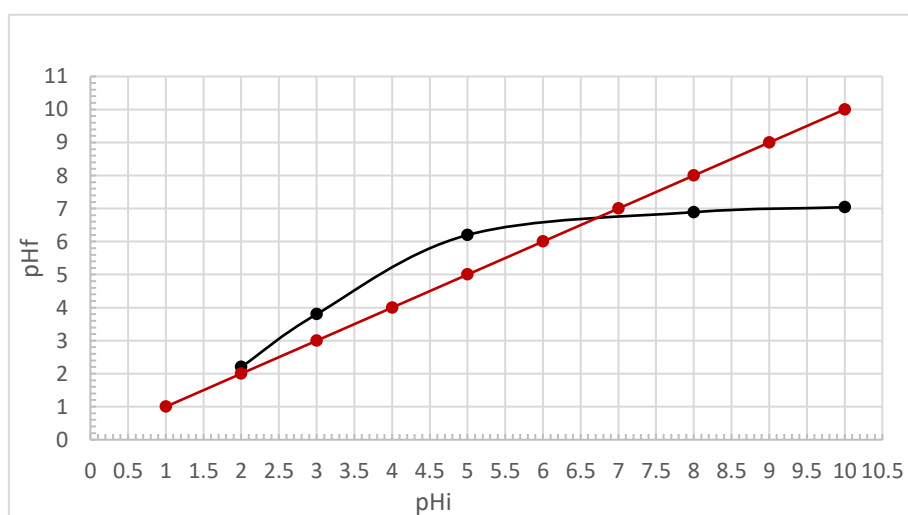
La figure représente le spectre IRTF de l'adsorbant, ce dernier a été analysé en mode transmittance.



**Figure 19** : Spectre IR des coquilles d'arachide.

Comme le montre la figure, le spectre de l'adsorbant coque d'arachide fait apparaître un pic d'absorption à  $3666\text{ cm}^{-1}$  qui peut être due à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles OH qui pourrait être attribué aux composés alcooliques, phénoliques et carboxylique, aussi une large bande vers  $2987\text{ cm}^{-1}$  caractérise généralement les vibrations d'élongation des groupements alkyle C-H aliphatiques. Le pic d'absorption à  $1409\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence de C=O des acides carboxyliques, alors que celui à  $1066\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence des groupements carboxylique et alcooliques C-O.

#### IV.1.3. Détermination de pH de charge nulle des coquilles d'arachides broyées



**Figure 20**: Détermination du pH de charge nulle des coquilles d'arachides.

Le  $pH_{pzc}$  correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. La figure 20 présente les courbes permettant de déterminer la valeur du pH charge nulle ( $pH_{pzc}$ ).

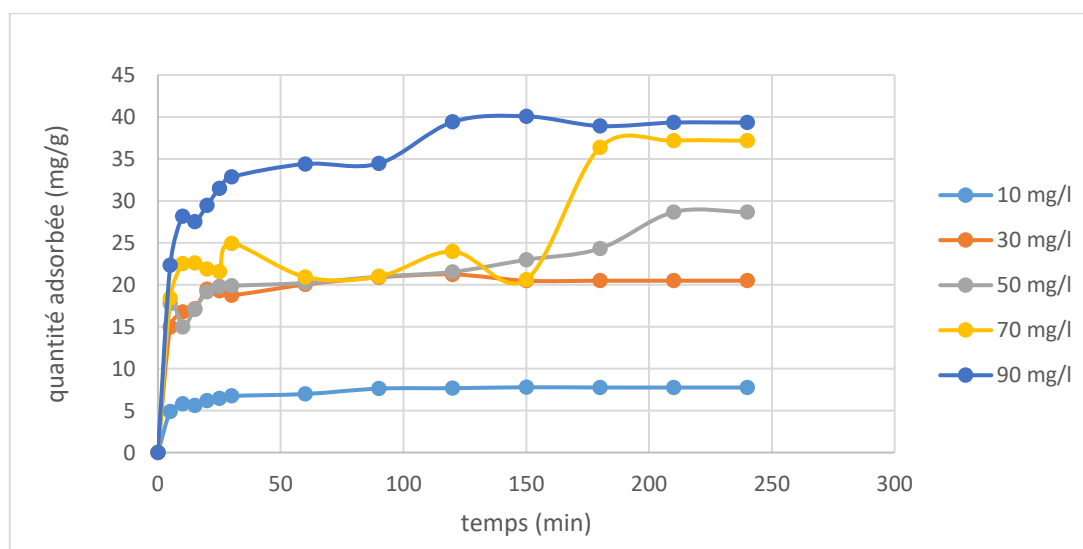
$pH_{pzc}$  obtenue permettent de déterminer le caractère acide ou basique des coquilles d'arachides, et de connaître selon le pH de la solution sa charge nette de surface. Ainsi dont le  $pH_{pzc} > pH$  auront leur surface chargée positivement tandis que dont le  $pH_{pzc} < pH$  aura une surface chargée négativement. Cela peut avoir une grande importance dans les interactions molécules/matériau adsorbant en phase liquide. L'adsorption des cations est favorable à des  $pH > pH_{pzc}$ , en contrepartie, l'adsorption des anions est favorable à des  $pH < pH_{pzc}$ , ceci dit que

Le pH ( $pH_{pzc}$ ) correspond alors au pH de la solution pour laquelle la courbe croise la première bissectrice ( $pH_{final} = pH_{initial}$ ) (Figure...), alors la valeur de  $pH_{PZC}$  est égale à : **6,7**.

Au-delà de cette valeur les coquilles d'arachides sont chargées négativement, à des pH de solution inférieurs, notre adsorbant est à une charge de surface positive.

## IV.2. Résultats des essais d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles d'arachide broyées

### IV.2.1. Effet du temps de contact et étude d'équilibre



**Figure 21** : Effet du temps de contact sur la quantité de BM adsorbée sur les coquilles d'arachide broyées.

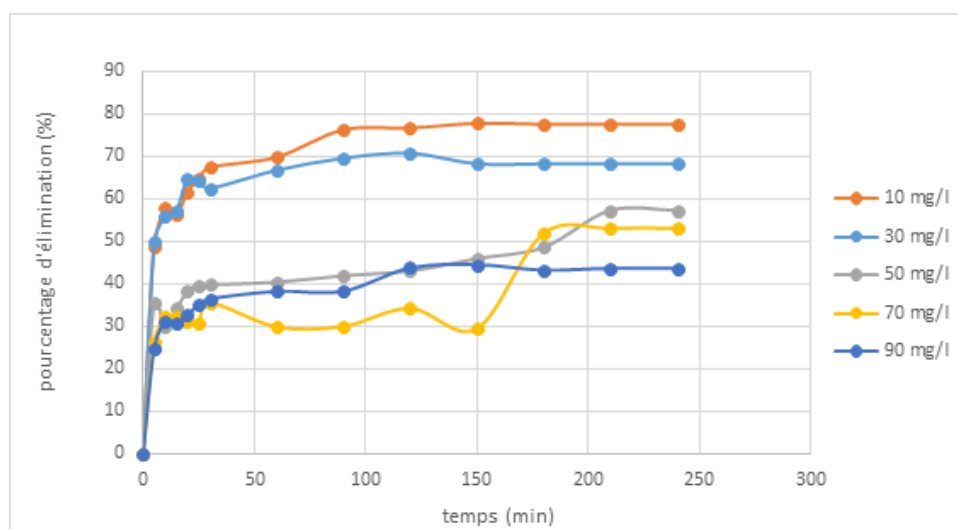
Les courbes présentées sur la figure 21 montrent que la cinétique de fixation de Bleu de Méthylène pour les différentes concentrations est rapide au début du contact entre l'adsorbat et l'adsorbant et ça dans les cinq premières minutes, suite à l'existence d'un nombre important de sites libres, ce qui explique la pente importante des courbes au bout des premières minutes de contact puis se stabilise pour atteindre l'équilibre. Ceci signifie que la résistance de transfert de masse de BM sur la surface d'adsorption est faible [5]. La fixation de BM devient de plus en plus lente au fur et à mesure que les sites d'adsorption se remplissent [3].

Le mécanisme d'adsorption en deux étapes avec la première rapide et quantitativement dominante et la seconde plus lente et quantitativement négligeable, est largement rapporté dans la littérature [4].

Les coquilles d'arachide montrent une bonne performance durant les 5 premières minutes, les quantités de BM adsorbés sont respectivement ; 5mg/l, 10 mg/l ,15 mg/l ,17.5 mg/l, 23mg/l et 28 mg/l pour les concentrations initiales de BM ,10 mg/l, 30 mg/l, 50 mg/l, 70 mg/l et 90 mg/l.

Pour l'intervalle de temps de 5min à 180 min l'adsorption devient lente puis se stabilise pour atteindre l'équilibre. Les courbes de rétention de BM montrent que l'équilibre est atteint à 210 min, cette partie est bien représentée par un palier.

Les capacités maximales obtenus à l'équilibre à des concentrations initiales de BM ; 10, 30, 50,70 ,90 mg/l sont respectivement 8 mg/g, 21 mg/g, 29 mg/g, 37.5 mg/l et 40 mg/g à 210 min.

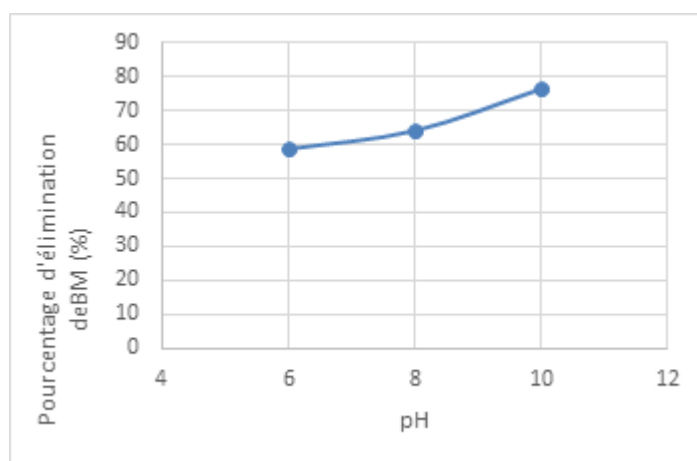


**Figure 22:** Effet du temps de contact sur le taux d'élimination de BM par les coquilles d'arachides.

L'étude de l'effet de temps sur le processus d'adsorption montre que les coquilles d'arachides permettent une élimination maximale de 80% de BM. L'augmentation de la concentration du de l'adsorbat a un effet inverse sur le taux d'élimination qui a diminué à 40 % pour la concentration 90 mg/l.

#### IV.2.2. Effet du pH sur l'adsorption de 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. Dans cette étude on a varié le pH de 6 à 10 tout en maintenant constant les autres paramètres.



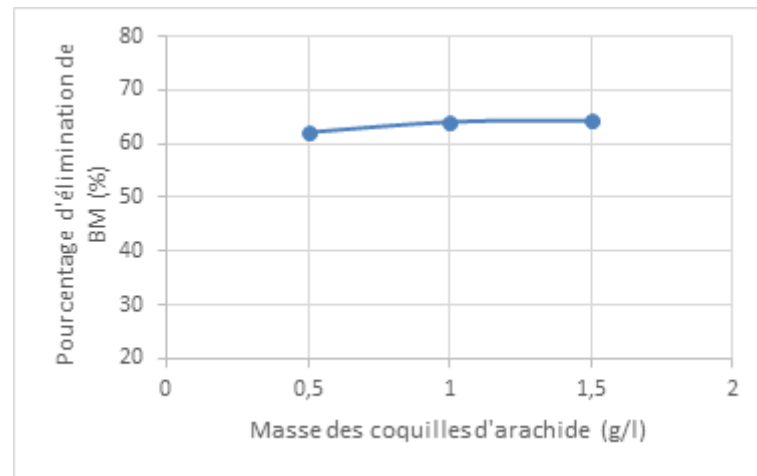
**Figure 23:** Effet du pH sur l'adsorption de BM

Les résultats présents dans la figure 23 montre que le ph à un effet remarquable sur T% la valeur maximale en un ph basique 10, on remarque que Le pourcentage passe de 60 % à 80% lorsque le Ph augment de 6 à 10. Les résultats peuvent être expliqués par la surface des coquilles d'arachides qui sont chargées négativement (présence des OH-) ce qui favorise la force électrostatique avec les cations du BM. Par contre, quand le pH diminue (milieu acide), la surface des grains est chargée positivement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les cations de BM et la surface de l'adsorbant.

#### IV.2.3. Effet de la masse du support sur l'adsorption de BM

La masse de l'adsorbant est un facteur très important influençant l'adsorption du colorant. Dans cette étude, nous fixons le pH da la solution ainsi que le volume de la solution

(50 ml) tous en faisant varier la masse des coquilles d'arachides. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 24.

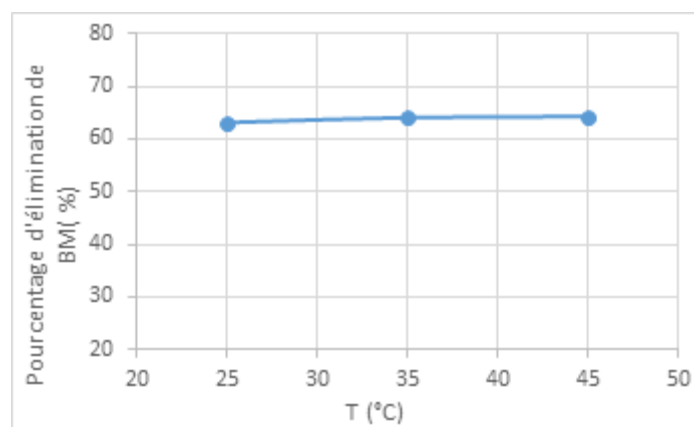


**Figure 24:** Effet de de la masse du support sur l'adsorption de BM

De figure 24 on remarque que la masse de l'adsorbant (coquilles d'arachides) à un faible effet sur le pourcentage d'élimination de BM, lorsque la masse augmente de 0.5 à 1.5 le pourcentage passe de 62% à 65% ceci peut être expliqué par la saturation des sites actifs de notre adsorbant.

#### IV.2.4. Effet de la température de milieu réactif sur l'adsorption de BM

Pour étudier l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption on effectue des expériences avec une variation de température de 25°C à 45°C en gardant les autres paramètres constants. Les résultats sont présentés dans la figure 25.

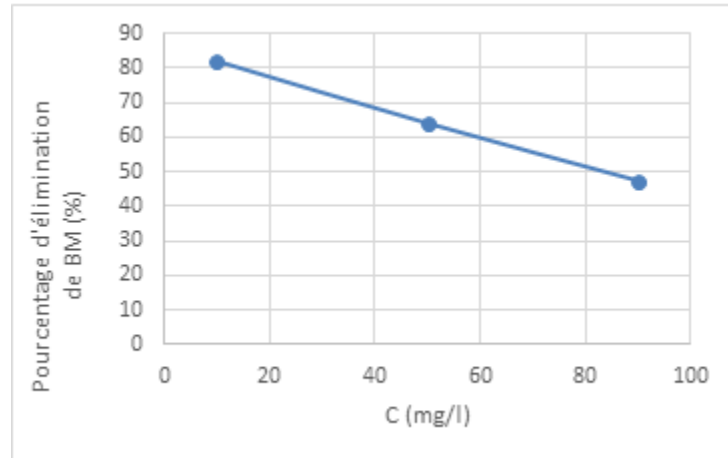


**Figure 25:** Effet de la température sur l'adsorption de BM

D'après la figure 25 la température à un effet modéré sur l'adsorption.

#### IV.2.5. Effet de la concentration initial de BM sur l'adsorption

La concentration initiale du polluant influe considérablement sur la capacité de rétention du support solide. Pour étudier les effets de la concentration de BM sur la capacité d'adsorption, le processus a été effectué avec une concentration initiale 10 et 90 mg/l tout en maintenant constantes les autres paramètres.



**Figure 26:** Effet de la concentration initial de BM sur l'adsorption

Comme le montre la figure 26, la concentration initiale de BM a un grand effet sur le pourcentage d'élimination, qui a une valeur maximale pour les faibles concentrations. Le pourcentage diminue de 82% à 48 % lorsque la concentration augmente, cette diminution peut être expliquée par la saturation des sites d'adsorption.

La concentration de BM a un grand effet sur le pourcentage d'élimination, ensuite le pH. La masse de l'adsorbant a un faible effet sur notre phénomène et en dernier lieu la température qui a un effet modéré sur l'élimination de BM.

#### IV.3. Modélisation de Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles d'arachide

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation des coques d'arachides dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté deux modèles de cinétique.

Ces modèles sont :

- Modèle de pseudo-premier-ordre (PPO).
- Modèle de pseudo-second-ordre (PSO).

**IV.3. 1.Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)**

Ce système peut être décrit par la relation:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Tel que :

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

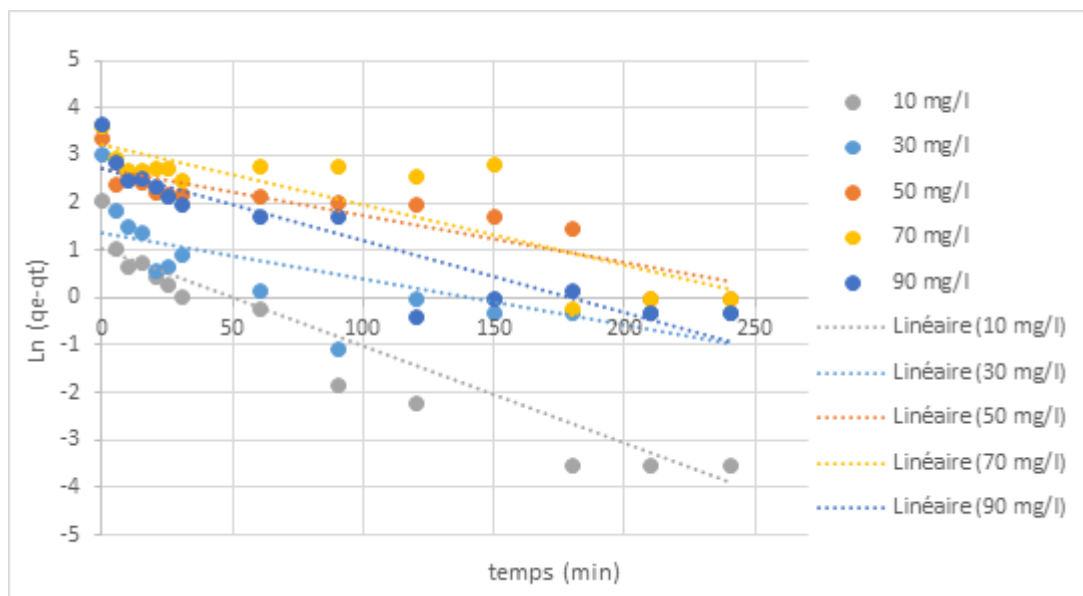
$q_t$  (mg/g) : quantité adsorbée à l'instant  $t$ .

$k_1$  : constante de vitesse de Lagergren.

L'intégration de cette équation entre 0 et  $t$  pour le temps et entre 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire de Lagergren :

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

Le tracé la courbe  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  permet de déterminer la constante  $K_1$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ .



**Figure 27** : Le modèle de pseudo-premier-ordre fit linéaire.

Les paramètres de ce modèle ont été rassemblés dans le tableau 06.

Les écarts importants entre les quantités adsorbées calculées avec le modèle de pseudo 1er ordre et celle obtenues expérimentalement ainsi que les faibles valeurs du coefficient de corrélation permettent de déduire que la cinétique d'adsorption n'est pas du premier ordre.

**IV.3.2. Modèle du pseudo seconde ordre**

Il s'exprime selon l'équation suivante :



$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Avec :

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

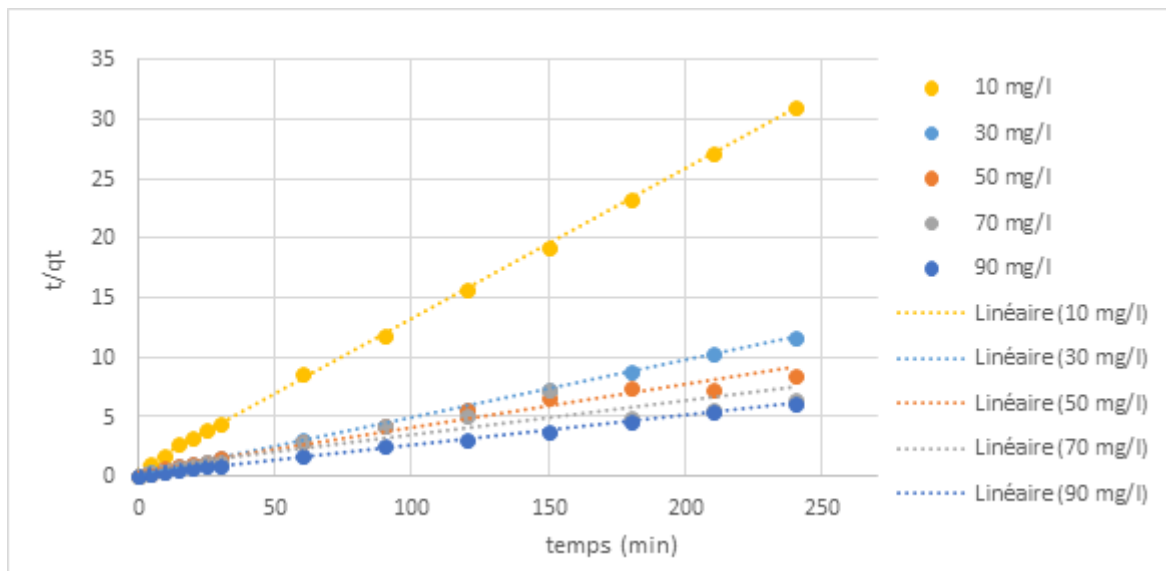
$q_t$  (mg/g) : quantité adsorbée à l'instant t.

$K_2$  : constante de vitesse du modèle cinétique du 2ème ordre (mg.g-1.min-1).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot (q_e)^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$$

Le tracé la courbe  $t/q_e$  e en fonction de t permet de déterminer la constante  $K_2$  et la t quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ .



**Figure 27** : Le modèle de pseudo-second-ordre fit linéaire.

Les courbes représentant  $t/q_t = f(t)$  sont des droites qui ne passent pas par l'origine, ce qui confirme la validité et l'applicabilité de ce modèle.

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont très proches des quantités adsorbées déterminées expérimentalement ainsi que les valeurs du coefficient de corrélation sont très élevées donc le modèle de second ordre décrit mieux le processus d'adsorption.

Les paramètres de ce modèle ont été rassemblés dans le tableau 06.

**Tableau 06:** résultats des modèles de PPO et PSO linéaire de la cinétique l'adsorption du BM sur les coquilles d'arachides.

			Le modèle de pseudo-premier-ordre			Le modèle de pseudo-second-ordre		
Les coques d'arachides	C (mg/l)	qe exp (mg/g)	K <sub>1</sub>	q <sub>e</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	q <sub>e</sub>	R <sup>2</sup>
	10	7,7836	0.0204	2.75	0.8233	0.029	7,9100	0,9995
	30	21,235	0.0096	3.89	0.5333	0.023	20.7	0,9996
	50	28,668	0.01	15.41	0.8163	0.0028	27.62	0,9737
	70	37,173	0.0127	25.4	0.7087	0.001	34.72	0,8628
	90	40,081	0.0152	15.37	0.8525	0.0039	41.18	0,9979

#### IV.4. Isotherme d'adsorption du BM sur les coquilles d'arachides

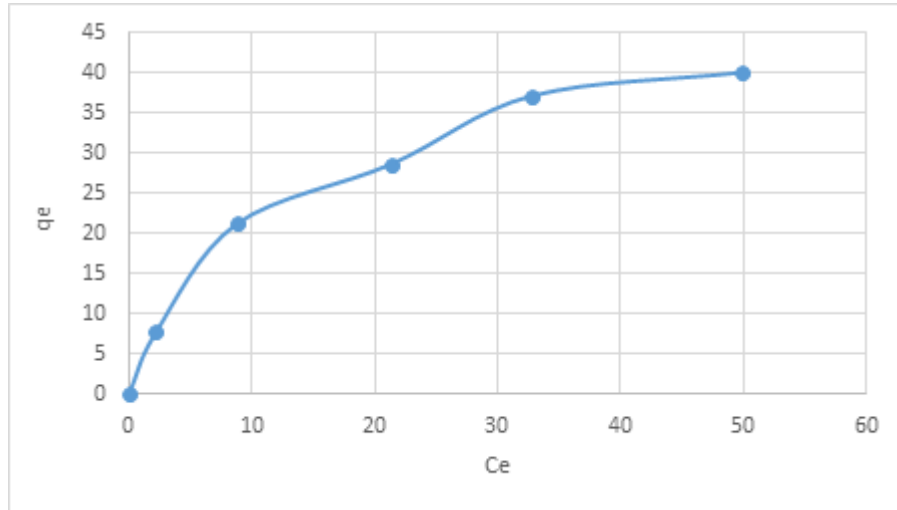
L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption. En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption [34].

Cette étape a pour but de déterminer la capacité maximale d'adsorption de 1g de solide et d'identifier par la suite le type d'adsorption. Elle a été réalisée avec l'agitation du mélange réactionnel pendant le temps d'équilibre à 25 ° C, en utilisant des solutions de concentration initiale en BM allant de 10 à 90 mg/l et une masse des coques d'arachides de 0,1 g.

L'isotherme d'adsorption représente la variation de la quantité du colorant adsorbée qe (milli gramme de composé par gramme d'adsorbant) en fonction de concentration à l'équilibre de ce polluant en phase liquide Ce.

La figure 24 montre que l'isotherme d'adsorption est de type L selon la classification des isothermes d'adsorption adoptée par GILES et Coll.

Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsque les molécules du soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules du solvant et le colorant pour l'occupation de sites d'adsorption [16].



**Figure 28** : Isotherme d'adsorption du BM sur les coques d'arachides.

#### IV.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption de BM sur les coquilles d'arachides

Nombreux sont les modèles théoriques développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Dans ce travail, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, les modèles les plus simples et les plus répandus.

Les équations qui servent aux modèles sont données dans ce qui suit :

##### IV.4.1.1. Isotherme de LANGMUIR

La linéarisation de l'équation de Langmuir a la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \left( \frac{1}{q_m} \right) \cdot C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_m}$$

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$q_m$  : Capacité d'adsorption correspondant à la saturation (formation d'une monocouche) (mg/g).

$K_L$  : constante de Langmuir.

La capacité et le coefficient d'adsorption peuvent être déterminés graphiquement par la représentation de  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction de  $C_e$ .

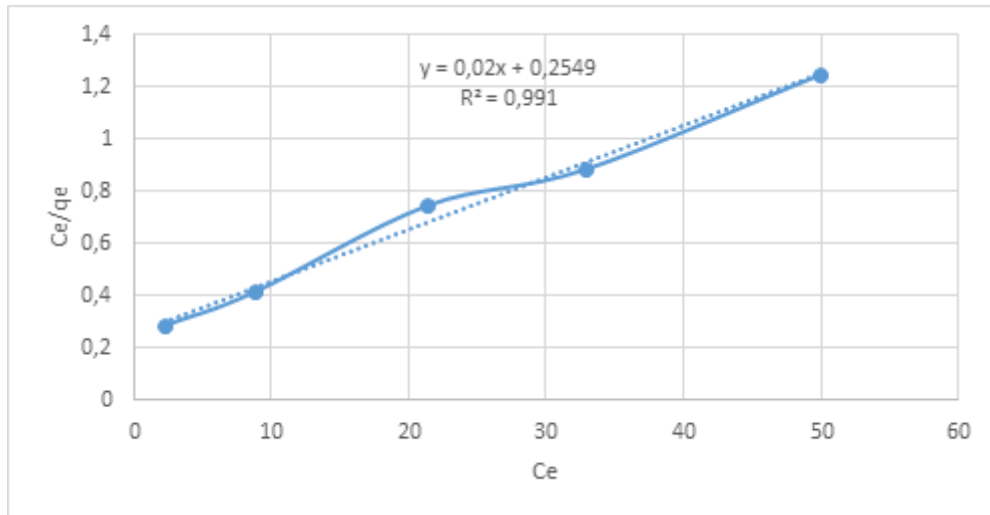
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Où :

$R_L$  : facteur de séparation (adimensionnel).

$K_L$  : constante de Langmuir (l/mg).

La (Figure 25) représente la fonction de linéarisation:



**Figure 29** : Modèle linéaire de Langmuir.

De cette figure, on peut conclure que l'adsorption du bleu de méthylène sur les coques d'arachides suit le modèle isotherme de Langmuir.

$$R_L = 0,57$$

$0 < R_L < 1$  donc l'adsorption est favorable.

#### IV.4.1.2. Isotherme de FREUNDLICH

Cette fois-ci, la linéarisation de l'équation de FREUNDLICH a pour formule :

$$\log q_e = \log(K_f) + (1/n) \cdot \log(C_e)$$

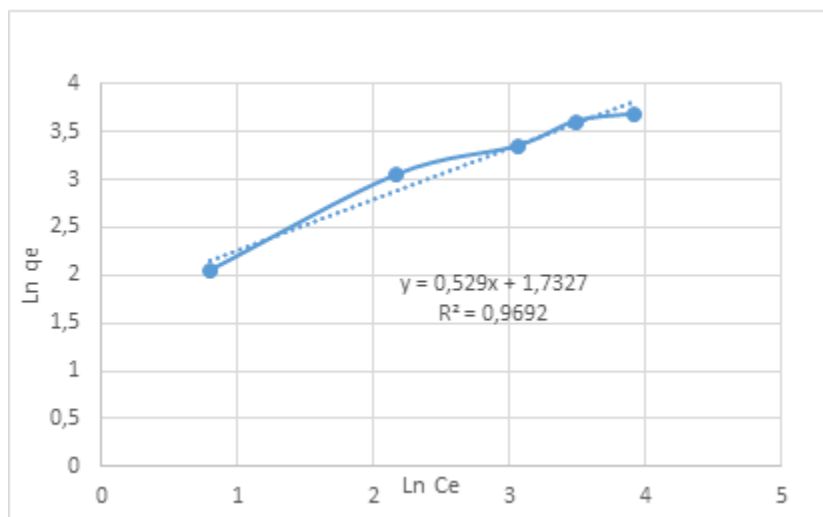
Avec :

$K_f$  et  $n$  : constantes caractéristiques.

$K_f$  (mg/g) : peut être prise comme capacité relative d'adsorption.

$1/n$  : indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface.

La détermination des paramètres de ce modèle se fait en traçant  $\log(q_e)$  en fonction de  $\log(C_e)$ .



**Figure 30** : modèle linéaire de Freundlich.

Les constants des deux isothermes sont regroupés dans le tableau 07.

A partir des résultats de modélisation des isothermes donnés dans le Tableau 07 on observe que les modèles linéaires représentent bien les isothermes d'adsorption du BM sur les coques d'arachides avec des coefficients de corrélation  $R^2=0.991$  et  $R^2 = 0,9692$ .

Dans l'ensemble nous constatons que le modèle linéaire de Langmuir est le modèle le plus crédible qui décrit mieux nos résultats expérimentaux, avec un  $q_{\max}= 50$  mg/g et  $R^2=0.991$ ,

Le modèle de Langmuir montre que les surfaces de notre échantillon est homogène sur le plan énergétique et une adsorption monomoléculaire.

La valeur de  $n_f$  de modèle de Freundlich est supérieure à 1 ( $n_f > 2.8$ ) montre que l'adsorption est favorable [32] et physique.

**Tableau 7** : les résultats de la modélisation des isothermes de BM.

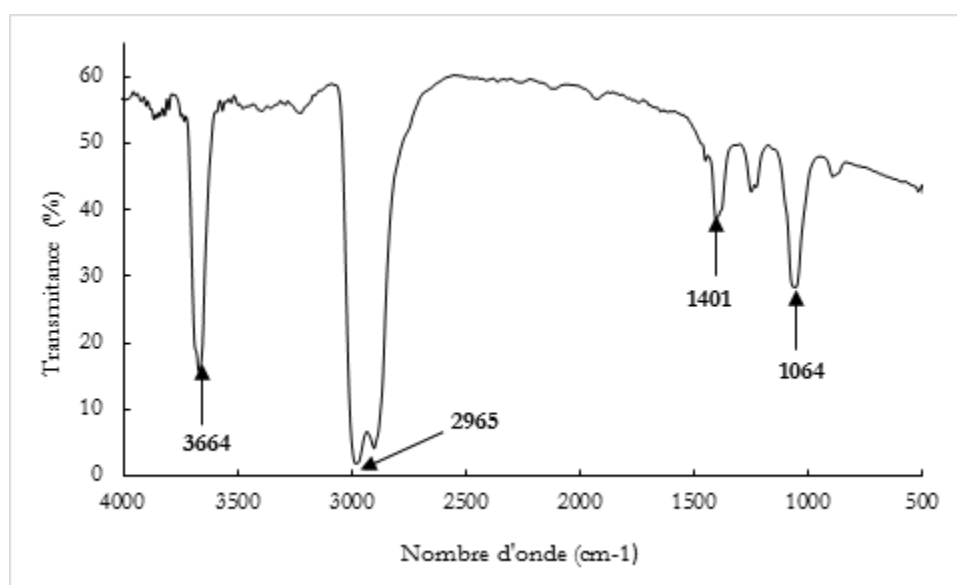
Modèle	Ses constantes
Langmuir	$q_m= 50$ (mg /g)
	$K_L=0.0784$ (l /mg)
	$R^2=0.991$
Freundlich	$K_f = 5.65$ (mg/g)
	$n = 1.89$

	$1/n = 0.529$
	$R^2=0.9692$

#### IV.5. Etude de l'adsorption de Bleu de Méthylène sur nanocomposité ZnO-Cellulose

##### IV.5.1. Résultats de la caractérisation de cellulose et de ZnO-Cellulose nanocomposite

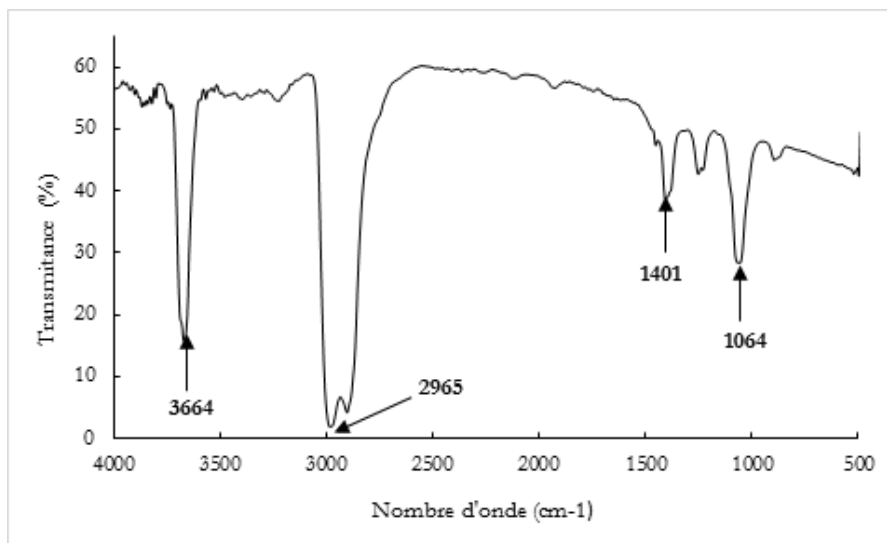
##### IV.5.1.1. Caractérisation de la Cellulose obtenue à partir des coquilles d'arachides par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier



**Figure 31:** Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) de la Cellulose extraite.

Comme le montre la figure, le spectre fait apparaître un pic d'absorption à  $3664\text{ cm}^{-1}$  qui peut être due à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles OH qui pourrait être attribué aux composés alcooliques, phénoliques et carboxylique, aussi une large bande vers  $2965\text{ cm}^{-1}$  caractérise généralement les vibrations d'élongation des groupements alkyle C-H aliphatiques (vibration d'élongation de la liaison C-H présente dans la cellulose). Le pic d'adsorption à  $1401\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence de C=O des acides carboxyliques, alors que celui à  $1064\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence des groupements carboxylique et alcooliques C-O.

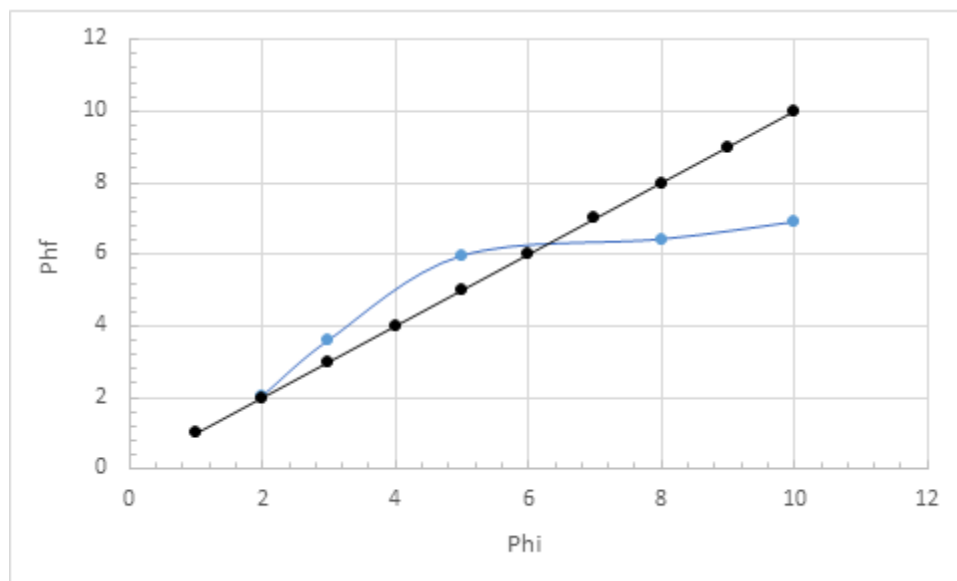
#### IV.5.1.2. Caractérisation de nanocomposité ZnO-Cellulose par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier :



**Figure 32 :** Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) de l'adsorbant (ZnO-Cellulose nanocomposite).

La figure 28 montre les mêmes pics présentes dans le spectre de la cellulose ce qui peut être interprété par l'absence de formation des liaisons entre la cellulose et le  $ZnCl_2$  (la cellulose garde sa forme cristalline).

#### IV.5.1.3. Détermination de pH de charge nulle de ZnO-Cellulose nanocomposite



**Figure 33 :** Détermination du pH de charge nulle de ZnO-Cellulose nanocomposite.

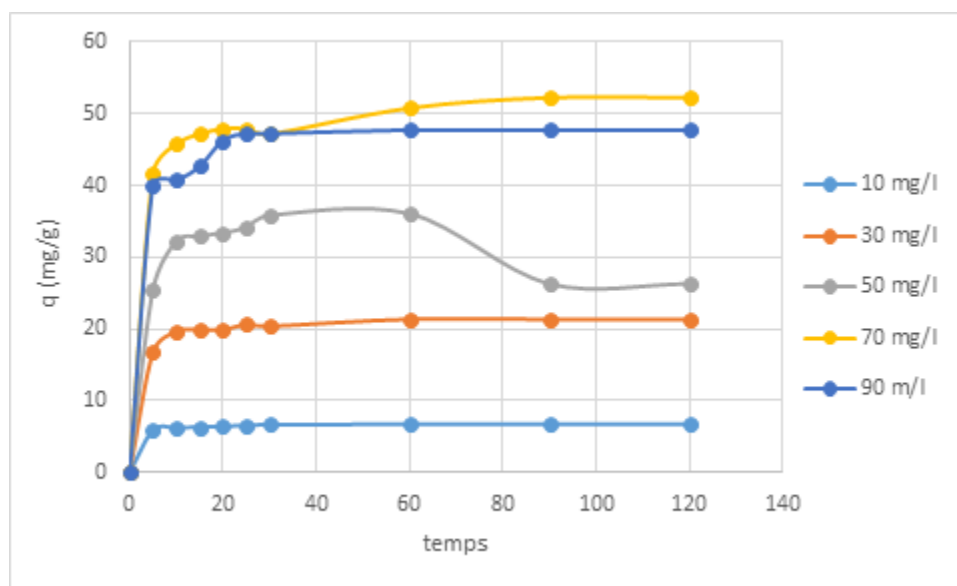
Le pH ( $pH_{pzc}$ ) correspond alors au pH de la solution pour laquelle la courbe croise la première bissectrice ( $pH_{final} = pH_{initial}$ ) (Figure 34), alors la valeur de  $pH_{PZC}$  est égale à : 6,4.

Au-delà de cette valeur les coquilles d'arachides sont chargées négativement, à des pH de solution inférieurs, notre adsorbant est à une charge de surface positive.

#### IV.5.2. Effet du temps de contact et étude d'équilibre

L'adsorption de BM sur le ZnO-Cellulose nanocomposite en poudre a été réalisée en « batch » à température ambiante, pH initial de la solution avec une quantité de 0.1g d'adsorbant, une vitesse d'agitation de 200 tours/ minute et pour une concentration initiale du colorant entre 10 et 90 mg/L tout en maintenant constantes les autres paramètres.

Les figures ci-après présentent les résultats obtenus sous forme des courbes  $q_t=f(t)$  (quantité adsorbée en fonction de temps) et  $R\%=f(C)$  (rendement en fonction de concentration initial de BM).

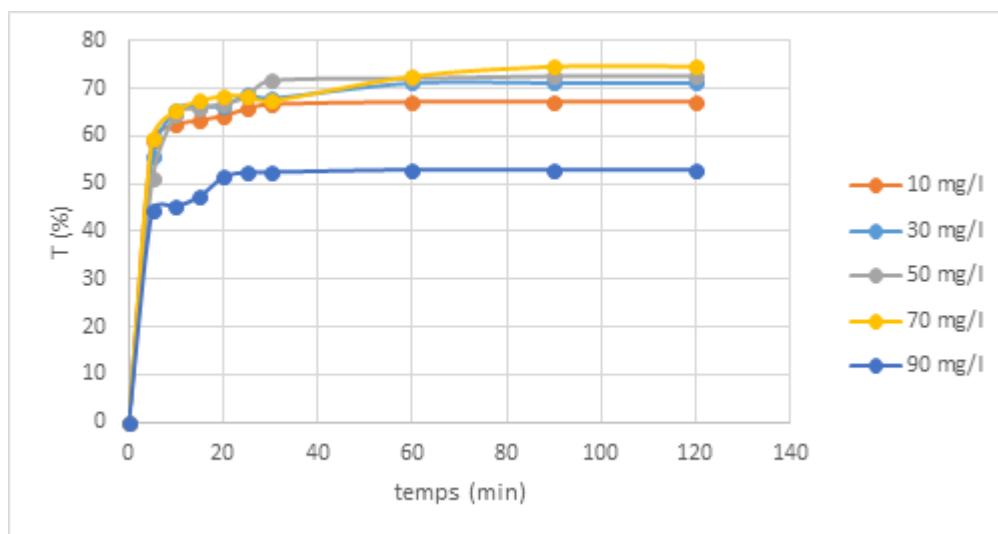


**Figure 34:** Effet du temps de contact sur la quantité de BM adsorbée sur ZnO-Cellulose nanocomposite.

Le ZnO/Cellulose nanocomposite présente des cinétiques d'adsorption rapide avec un temps d'équilibre estimé à environ 10 minutes pour les faibles concentrations qui peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption des molécules de colorant sur les sites actifs disponibles à la surface du nanocomposite, pour les concentrations les plus élevées (>70mg/l) le temps d'équilibre est d'environ 30 minutes.



On constate que l'adsorption de notre colorant sur le CNC croît avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution de BM.

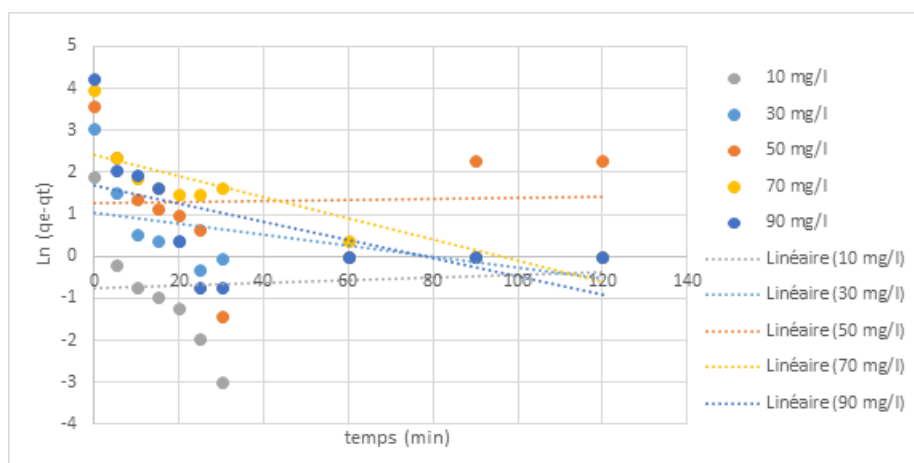


**Figure 35 :** Effet du temps de contact sur le taux d'élimination de BM par le ZnO-Cellulose nanocomposite.

L'étude de l'effet de temps sur le processus d'adsorption montre que le ZnO-Cellulose nanocomposite permet une élimination maximale de 75% de BM. L'augmentation de la concentration du de l'adsorbat a un effet inverse sur le taux d'élimination qui a diminué à 55% pour la concentration 90 mg/l.

### IV.5.3. Modélisation de la Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur ZnO-nanocomposite:

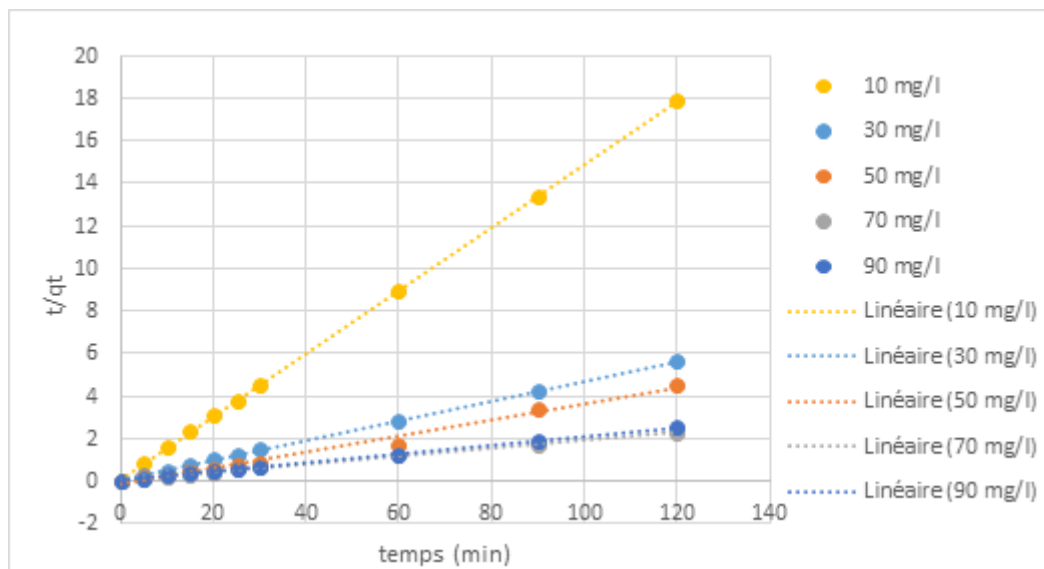
#### IV.5.3.1. Le modèle de pseudo premier ordre



**Figure 36 :** Le modèle de pseudo-premier-ordre fit linéaire (adsorption sur le ZnO-Cellulose nanocomposite).

D'après les résultats obtenus, des écarts importants sont remarqués entre les quantités adsorbées calculées avec le modèle de pseudo 1er ordre et celle obtenues expérimentalement ainsi que les faibles valeurs du coefficient de corrélation permettent de déduire que la cinétique d'adsorption n'est pas du premier ordre.

#### IV.5.3.2. Le modèle de pseudo second ordre



**Figure 37** : Le modèle de pseudo-seconde-ordre fit linéaire (adsorption sur le ZnO-Cellulose nanocomposite).

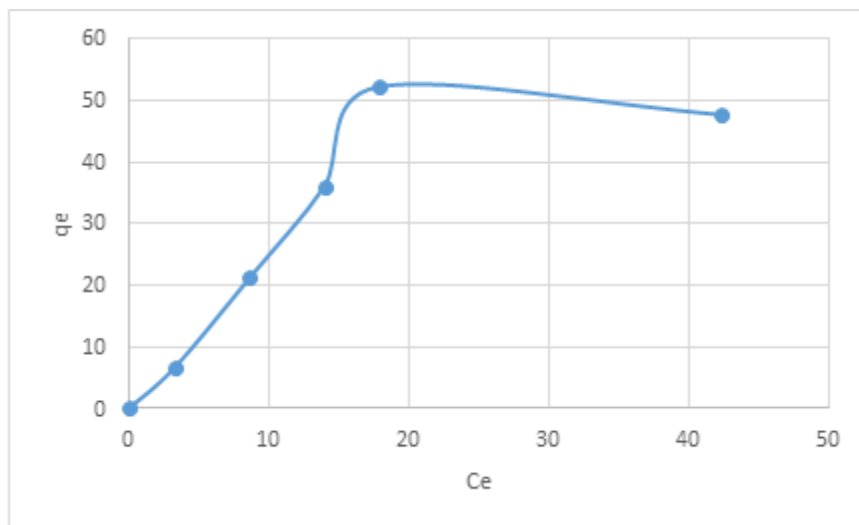
D'après les résultats obtenus, les vitesses d'adsorption ( $k_2$ ) diminuent lorsque la concentration de colorant augmente ceci revient à l'augmentation de la compétition sur les sites d'adsorption par contre la compétition diminue sur les sites actifs de l'adsorbant pour les faibles concentrations. Nous voyons aussi que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont plus proches à des quantités adsorbées expérimentalement et les valeurs du coefficient de corrélation sont très élevées donc le modèle de second ordre décrit mieux le processus d'adsorption.

Les paramètres de ce modèle ont été rassemblés dans le tableau 8.

**Tableau 8** : résultats des modèles de PPO et PSO linéaire de cinétique de l’adsorption du BM en fonction de la concentration initiale par le ZnO-Cellulose nanocomposite.

			Le modèle de pseudo-premier-ordre			Le modèle de pseudo-second-ordre		
ZnO-Cellulose nanocomposite	C (mg/l)	qe (mg/g)	K <sub>1</sub>	q <sub>e</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	q <sub>e</sub>	R <sup>2</sup>
	10	6.71	-0.0032	0.477	0.0093	0.23	6.7521	0,9999
	30	21,33	0.0132	2.839	0.2675	0.042	21.55	0,9998
	50	36,04	-0.0013	3.55	0.0014	-0.01	26.38	0,9834
	70	52,19	0.0252	11.20	0.7149	0.01	52.91	0,9994
	90	47.67	0.0214	5.326	0.298	0.022	48.07	0,9998

**IV.5.4. Isothermes d’adsorption de BM sir le ZnO-Cellulose nanocomposite**

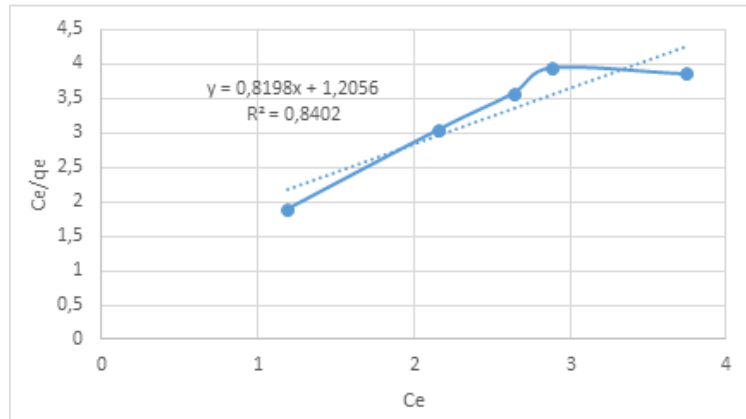


**Figure 38** : Isotherme d’adsorption du BM sur le ZnO-Cellulose nanocomposite.

La figure 39 montre que l’isotherme d’adsorption est de type L selon la classification des isothermes d’adsorption adoptée par GILES et Coll.

### IV.5.5. Modélisation des isothermes d'adsorption de BM sur le ZnO-Cellulose nanocomposite

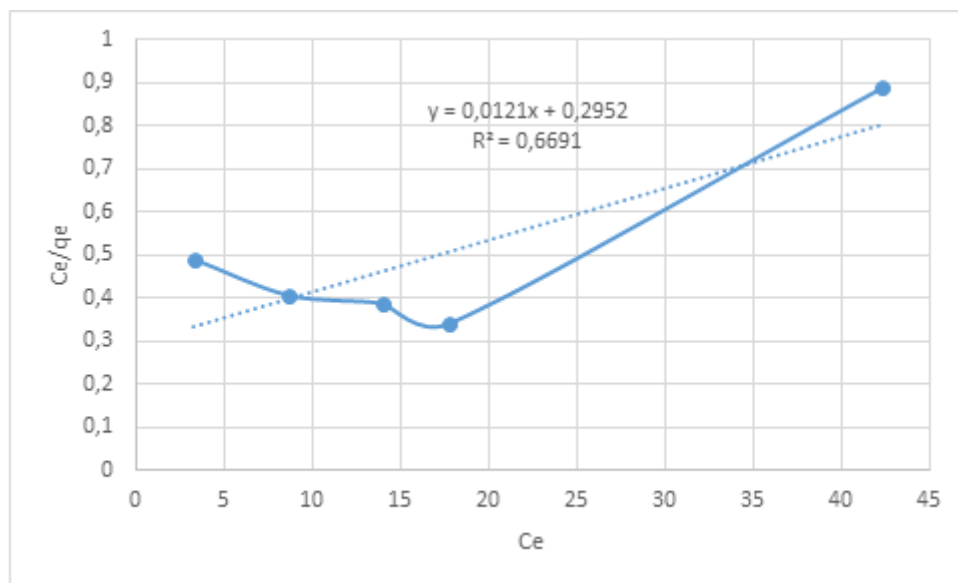
#### IV.5.5.1. Isotherme de LANGMUIR



**Figure 39** : modèle linéaire de Langmuir (adsorption sur le ZnO-Cellulose nanocomposite).

D'après les valeurs des constantes de ce modèle présentés dans le tableau 9 ( $0 < R_L < 1$ ), il apparaît que l'isotherme de Langmuir est favorable dans ce cas.

#### IV.5.5.2. Isotherme de FREUNDLICH :



**Figure 40** : modèle linéaire de Freundlich (adsorption sur le ZnO-Cellulose nanocomposite).

Les valeurs de  $n_f$  de modèle de Freundlich sont supérieures de 1 montre que l'adsorption est favorable et physique.

**Tableau 9** : les résultats de la modélisation des isothermes de BM.

Modèle	Ses constantes
Langmuir	$q_m = 82,64 \text{ (mg /g)}$
	$K_L = 0,041 \text{ (l /mg)}$
	$R^2 = 0.8402$
Freundlich	$K_f = 3,33 \text{ (mg/g)}$
	$n = 1,21$
	$1/n = 0,82$
	$R^2 = 0.6691$

Au vu des valeurs obtenus des coefficients de corrélation  $R^2$ , il apparait que la fixation du BM sur CNC obéit au modèle de Langmuir. Cela suggère que l'adsorption de BM sur la surface d'adsorbant est une adsorption monocouche.

# **CONCLUSION GENERALE**

## **CONCLUSION GENERALE**

L'objectif fixé de ce travail était l'élimination d'un colorant cationique, présent dans les effluents de l'industrie de textile en utilisant le procédé d'adsorption. Notre recherche s'est axée sur l'élimination du bleu de méthylène par adsorption sur les coquilles d'arachides.

Nous avons d'abord caractérisé la surface de l'adsorbant (coques d'arachide) par la technique spectroscopique IR, les résultats obtenus confirment l'existence des groupements caractéristiques de la lignine, cellulose et hémicelluloses présents dans les fibres végétales agricoles.

Le pH de charge nulle a une valeur de 6,7, ce qui montre que la surface des coquilles d'arachides en solution a pH supérieur à 6,7 est négative, alors notre matériau est un bon adsorbant pour les cations dans cet intervalle.

L'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide est rapide dès les premières cinq min et l'équilibre est atteint à 210 min. La quantité adsorbée maximale est égale à 40 mg/g à 120 min Pour une concentration initiale de 90 mg/l.

Les coquilles d'arachides broyées éliminent le BM jusqu'à 80% pour la faible concentration a un temps de contact de 90 min. l'étude de l'influence de quelques paramètres sur notre phénomène indique que la concentration initiale de l'adsorbat est le facteur le plus significatif, ensuite le pH. La masse de l'adsorbant et la température ont un effet modéré sur l'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption est réellement conforme à une cinétique du second ordre et l'isotherme d'adsorption est de type L. la modélisation des isothermes d'adsorption est bien décrit par le modèle de Langmuir ce qui donne une indication sur l'homogénéité de la surface d'adsorbant et que l'adsorption est monomoléculaire.

D'une autre partie les coquilles d'arachides ont été exploitées dans l'extraction de la cellulose et la préparation de ZnO-Cellulose nanocomposite afin d'utiliser ce dernier dans la décoloration des eaux polluées par le BM.

La cellulose extraite des coquilles d'arachides et le ZnO-Cellulose nanocomposite ont été caractérisés par la technique de spectroscopie IR, les résultats obtenus confirment l'existence des groupements caractéristiques de cellulose.

Le ZnO-Cellulose nanocomposite présente des cinétiques d'adsorption rapide avec un temps d'équilibre estimé à environ 10 minutes pour les faibles concentrations et environ 30 minutes pour les concentrations les plus élevées (>70mg/l). La quantité maximale adsorbée par ZnO-Cellulose nanocomposite est de valeur de 54 mg/g à 60 min pour la concentration de

70mg/l, plus rapide et plus grande en comparaison avec celle adsorbée par les coquilles d'arachide

La modélisation de la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur le ZnO-Cellulose nanocomposite est bien présentée par le modèle de second ordre et son isotherme d'adsorption est de type L. Le modèle de Langmuir décrit mieux le processus d'adsorption, vu que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont plus proches à des quantités adsorbées expérimentalement et les valeurs du coefficient de corrélation sont très élevées.

Les coquilles d'arachide est un déchet agricole moins cher, abondant, et un bon adsorbant, Le ZnO-Cellulose nanocomposite préparé à partir de ces coquilles est plus rapide et performant dans la décoloration des eaux. Des futures études seront consacrées à étudier la photodégradation des colorants sur Le ZnO-Cellulose nanocomposite.



# **REFERENCES BIBLIOGRAPHIES**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. Yassine, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, 2016.
- [2] K. Badis. Elimination de deux polluants organiques par photo-induction en phase homogène et hétérogène et par adsorption sur des supports inorganiques locaux, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri – Constantine, 2018.
- [3] M-J. Ahmed, S-K. Dhedan. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. *Flui. Phas. Equil*, 2012.
- [4] N. Nasser, M. El-Geundi. Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents. *J.Chem.Technol.Biotechnol* ,50, 257-264 , 1991.
- [5] M. Brahim, M. Abdesslem Hassen, Rafael Borja. Removal the copper from waste water by raw charcoal obtained from reeds, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 64, 153-156 ,1995.
- [6] K. Emilion. Traitement des pollutions industrielles Eau- Air- Déchet- Sols boues. Ed. Du mode. p :177, 2004.
- [7] E. koller. Traitement des pollutions industrielles, p21.
- [8]. G. Crini, P.M. Badot. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bio-adsorption et oxydation chimique. Éd. Presses Universitaire de Franche-Comté. Besançon. France ,2007.
- [9] MG. Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé- rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, 2001.
- [10] Gérard Gros Claude, L'eau usage et polluants, Coord tome II INRA 1999.
- [11] R. Colas. La pollution des eaux, coll. « Que dais je ? » P U F, Paris 4eme édition, 1977.
- [12] S-C. Bouafia, Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels, thèse co-tutelle de doctorat en sciences, Université Paris-Est et Saad Dahleb, 2010.

- [13] H. Karlsson. Persistent Chlorinated Pesticides in Air, Water, and Precipitation from the Lake Malawi Area, Southern Africa, *J. Environ. Sci.* 34, 2000.
- [14] C. Bliefert, R. Perraud, *Chimie de l'Environnement : air, eau, sols, déchets*. De Boeck Univ, 2008.
- [15] J. Hospitalier-Rivillon, R. Poirier, Drinking water intended to human consumption, *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement*, 496-505, 2008.
- [16] M. Kuster, López d'Alda J. M. Estrogens and Proestrogens in Wastewater, Sludge, Sediments, and Soil, *the Handbook of Environmental Chemistry*. 5, 1- 24, 2005.
- [17] P. Hartemann, Contamination des eaux en milieu professionnel, *EMC-Toxicologie Pathologie*, 63–78, 2010.
- [18] K. Parris. Indicateurs environnementaux pour l'agriculture : Méthodes et résultats. Éd. OCDE. Paris. France, 2001.
- [19] E. Koller. *Traitement de pollutions industrielles*, (2004).
- [20] G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, L. Banat, R. Marchant, W. Smyth. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology* ,56 :81-87, 2001.
- [21] J-W. Lee, S. Choi, R. Thiruvenkatachari, Shim W-G, H. Moon. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments* 196-203, 2006.
- [22] U. Pagga, D. Brown. The degradation of dyestuffs part II : behaviour of dyestuffs in aerobicbiodegradation tests. *Chemosphere*. 479-491, 1986.
- [23] E. Zawlotzki Guivarch. *Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques*, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 24 septembre 2004.
- [24] C. Djelloul. *Experimentation modelisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles*, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2014.
- [25] E. Guivarch. *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé*

électrochimique d'oxydation avancée « Electro-fenton »: Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Marne-la-Vallée, 2004 .

[26] N. MARMIER, K. DRAOUI, S. KHAIROUN, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de doctorat, Université ABDELMALEK ESSAADI, 2016.

[27] B. GOUARIR. Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux, Mémoire de magister, Université Constantine 1.

[28] Colour Index, The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, 1975.

[29] M. Hedayatullah. Les colorants synthétiques, Presses universitaires de France, Paris, PP: 166.

[30] R. Perrin, J-P. Scharff. Chimie industrielle 1 MASSON, PARIS.

[31] Encyclopaedia universalis, les colorants, 2008.

[32] Errais. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, 2011.

[33] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.

[34] M-A. BROWN, S.C DEVITO. Predicting azo dye toxicity . Critical review in Environ. Sc. And Techn, 12, 3, 1993, 405- 414.

[35] S. TSUDA, N. MATSUSAKA, H. MADARAME. The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds»Mutation Research, 465, 11-26, 2000.

[36] IARC, World Health Organization International Agency for research on cancer, Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human «Some industrial chemicals and dyestuffs », Lyon, France, 1982.

[37] H. ZOLLINGER, Color chemistry, Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, 1987.

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

- [39] T. Kurbus, Y-M. Slokar. Le marechal, a.m., "The study of the effect of the variables on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV decoloration of vinylsulphone dye : part II". *Dyes Pigments*, V. 2, n° 5, 467-78, 2002.
- [40] D. Belkharchouche. Adsorption du Bore par les Alumines modifiées, mémoire de Magistère, Université Mentouri – Constantine, 2010.
- [41] T. Daoud. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassanbadi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [42] K. Chikhi. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [43] N. Nordine. Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique, These de doctorat, Université Djillali Liabes Faculté des sciences exactes Sidi bel abbès, 2018.
- [44] E. Koller. Génie chimique, Edition Dunon, 2011.
- [45] K. Bellir, M.B. Lehocine et A-H Meniai. Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite, *Desalination and Water Treatment*, p5035-5048, 2013.
- [46] T-F. Mancuso. Consideration of chromium as an industrial carcinogen. *Int. Conf. Heavy Metals Enivrement*. Toronto, Ont., Canada, 27-31, 343-356.
- [47] C. Cordot. Le traitement des eaux, Edition Ellipses, 2011.
- [48] F. Benaamraoui. Elimination des colorants cationiques par les charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, mémoire de magistère, université Farhat Abbas Setif-1 (UFAS), 2014.
- [49] Hawleys condensed chemical dictionary 11th edition.
- [50] M. BABANE, Elsevier, paris, 2000.
- [51] I. SALAM et T.J. BANDOZ, Rol of chemistry in adsorption of phenol on activated carbon. *Journal of colloid*, 264, 2005.

- [52] M.L. SEKRIFA. Étude comparative de la capacité d'absorption du charbon active du noyau des dattes, mémoire Magistère, Anaba, 2000.
- [53] S. MADRAU, caractérisation des adsorbants pour la purification de l'hydrogène par Adsorption modulée en pression. Thèse doctorat, lorraine, 1999.
- [54] G.Mahuzier, M.Hamon, P.Prognon, D.Ferrier ; Chimie Analytique : Tome 2 ,Méthodes de séparation , Elsevier/Masson ; 3ème édition ; 1999.
- [55] B.Gouarir , Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques en milieu aqueux .
- [56] C-H. Giles, et D. Smith. Colloid Interf. Sci, 755-765, 1974.
- [57] M. Mekhalef Benhafsa Fouad 2019, « Fixation de certains molécules organiques polluants des eaux (colorant Victoria Bleu Basique) par divers adsorbants», Université Djilali Liabes – Didi Bel Abbas.
- [58] N. NAIT MERZOUG. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, mémoire de magister, université de Souk-Ahras, 2014.
- [59] M. Kessoum. Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif, Université d'Orléans.
- [60] Dégrèvement/Mémento technique de l'eau, Paris 1978.
- [61] G. Crini, P.M. Badot. Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées, Ed : Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, 353 p. (2007).
- [62] A, Khalfaoui. Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : application aux peaux d'orange et de banane, thèse du doctorat en sciences en génie des procédés.
- [63] E. Clervil. Synthèse de littérature sur l'utilisation des biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux.
- [64] C. CHITOUR. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide solide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013.

- [65] Z.Y. Zhonga., Q.Yang, X.M.Li., K. Luo., Y.Liu., G.M.Zeng. Preparation of peanut hullbased activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption, *Industrial Crops and Products*, 178– 185, 2012.
- [66] J. Liu, Z. Wang, H. Li, C. Hud, P. Raymerb, Q. Huang. Effect of solid state fermentation of peanut shell on its dye adsorption Performance, *Bioresource Technology*, 249, 2018.
- [67] N.Tahira, H.N.Bhattia, M. Iqbalb, S.Noreen, Biopolymers composites with peanut hull waste biomass and application for Crystal Violet adsorption, *International Journal of Biological Macromolecules*, 210–220, 2017.
- [68] W. Krowiak, R. Szafran, S. Modelski. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent, *Desalination* 126–134, 2011.
- [69] C-S Zhua, L-P.Wanga, W-B.Chena. Removal of Cu (II) from aqueous solution by agricultural by-product: Peanut hull, *Journal of Hazardous Materials*, 739–746, 1978.
- [70] Y. Han, X. Cao, X. Ouyang, P.S. Sohi, J. Chen. Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution : Effects of production conditions and particle size, *Chemosphere*, 336-341, 2016.
- [71] S-W. Liao, C-I. Lin, L-H.Wang, Kinetic study on lead (II) ion removal by adsorption onto peanut hull ash, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 166– 172, 2011.
- [72] X. Tao and L. Xiaoqin, Peanut Shell Activated Carbon : characterization, surface modification and adsorption of  $Pb^{2+}$  from aqueous solution, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 401-406, 2007.

# RESUME



**Résumé**

Les eaux usées sont très souvent enrichies en colorants synthétiques issus des activités de certains industrie de textiles. L'objectif de ce travail est d'étudier l'élimination du bleu de méthylène (BM), par les coques d'arachide, et par le ZnO-Cellulose nanocomposite préparé à partir de ces coquilles.

Les deux matériaux ont été caractérisés par infrarouge et pH de charge nulle, l'étude de l'adsorption de BM sue ces deux derniers montre que les coquilles d'arachide est un bon adsorbant (40 mg/g) et ZnO-Cellulose nanocomposite est adsorbant plus rapide et plus performant en comparaison avec les coquilles d'arachide (54 mg/g).

La concentration initiale de l'adsorbat est le facteur le plus significatif sur l'adsorption de BM sur les coquilles d'arachide, ensuit le pH. La masse de l'adsorbant et la température ont un effet modéré sur ce phénomène.

La modélisation d'adsorption de BM sur les deux adsorbants est conforme avec le modèle de pseudo-second ordre, l'isotherme d'adsorption de chaque adsorbant est de type L et bien décrit par Langmuir.

**Mots clés :** Adsorption, bleu de Méthylène ,coquilles d'arachides, ZnO-Cellulose nanocomposite.