



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie de l'Environnement

Par :

**M<sup>elle</sup> BENDIMERAD Nabila Imane**

**M<sup>elle</sup> SEDJELMACI Yasmine Amina**

Sur le thème

---

***Elimination d'un polluant d'origine  
pharmaceutique par adsorption sur des matériaux  
issus de la biomasse***

---

Soutenu publiquement le 05 Juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

**Mme BOUKLI- HACENE Leila**  
**Mme MERGHACHE Salima**  
**Mme BOUZINA Lila**

Professeure  
Professeure  
Maitre de conférences B

Université de Tlemcen  
Université de Tlemcen  
Université de Tlemcen

Présidente  
Encadrante  
Examinatrice

*Année Universitaire : 2022 ~ 2023*

# *Dédicaces*

*Ce mémoire n'est pas seulement le fruit d'un dur labeur, mais également le résultat de l'amour et du soutien de tant de personnes merveilleuses, et c'est dans un bouquet de joie que je dédie cet humble travail :*

*A celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espairs, lumière de ma vie et pilier de mon monde, à la source d'amour incessible et à la mère des sentiments fragiles qui m'a bénie par ses prières, **mon adorable mère.***

*A celui qui m'a inculqué d'importantes valeurs, un homme généreux et incroyablement aimant, qui malgré son absence, a laissé une empreinte indélébile sur mon cœur, **mon précieux père,** que la paix et la sérénité l'accompagnent pour l'éternité.*

*A ceux qui m'ont appris à poursuivre mes passions et m'encouragent toujours à être la meilleure version de moi-même, à tous nos moments d'enfance partagés, en gage de ma profonde estime pour eux, **mes inestimables frère et sœurs, leurs femme et maris.***

*Aux prunelles de mes yeux, les merveilles de la nature dont je serai toujours la 2<sup>ème</sup> maman, qui égayent mes journées par leurs présences joyeuses et leurs personnalités pétillantes, **mes magnifiques nièce et neveux.***

*A toutes les personnes de **ma famille** et particulièrement **ma tante et son mari,** leur soutien et leurs encouragements ont été essentiels tout au long de mes études. Puisse Dieu leur prêter bonne santé et longue vie pour que je puisse à mon tour les combler.*

*A **ma chère binôme Amina,** pour avoir partagé des moments de joie, de stress et de fierté, intenses et émouvants au long de ce travail, et avec qui je célèbre mes réussites.*

*A **mon loyal ami Choukri,** un étudiant remarquable, qui a su m'écouter, me comprendre et me respecter ayant ainsi rendu cette aventure tant enrichissante qu'inoubliable, et que je remercie pour tout ce qu'il m'a apporté.*

*A toutes **mes amies** qui m'ont offert leur soutien indéfectible même lorsque j'avais du mal à avancer, dont je serai toujours reconnaissante, et à toute **ma promotion** de Chimie de l'Environnement, pour avoir travaillé ensemble et partagé une expérience pleine de beaux souvenirs.*

*Et finalement à **moi-même,** pour avoir accompli une mission noble et essentielle qui m'a aidé à grandir en tant que professionnelle et permis de découvrir mes propres talents.*

***Nabila Imane BENDIMERAD***

*J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail :*

*A **mon cher père**, l'homme de ma vie, mon exemple éternel, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir. Tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite, ton amour et ton soutien sont la lumière dans tout mon parcours, j'implore Dieu tout puissant pour qu'il t'accorde un prompt rétablissement, une bonne santé et une longue et heureuse vie.*

*A **ma chère mère**, ma raison de vivre, la source de mes efforts, celle qui m'a entouré d'amour, d'affection et qui fait tout pour ma réussite. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études, tu m'as aidé et soutenu pendant de nombreuses années avec à chaque fois une attention renouvelée, que Dieu tout puissant te comble de santé, de bonheur et te procure une longue vie.*

*A **ma chère sœur « Ilhem »** une sœur comme on ne peut trouver nulle part ailleurs, celle qui m'a toujours soutenu, réconforté, encouragé et cru en moi, puisse Allah te protéger, garder et renforcer notre fraternité.*

*A **mon cher petit frère adoré « Ghouti »** pour son amour, son encouragement, et sa bienveillance, à qui je souhaite un avenir radieux, que Dieu le protège.*

*A **mon beau frère « Hadjou »** pour tout ce qu'il m'a apporté, et à tous ceux qui ont participé de près ou de loin dans ce travail.*

*A **mon binôme « Nabila »**, pour son soutien moral et sa sympathie, à qui je souhaite le meilleur pour ces futurs projets.*

*A **toutes mes amies de la promotion chimie environnement** pour tous les bons moments passés ensemble.*

***Amina Yasmine SEDJELMACI***

# **Remerciements**

*Après avoir rendu grâce à Dieu le tout puissant et le miséricordieux pour sa guidance et inspiration à trouver des solutions créatives, et avant tout développement sur ce mémoire, il apparaît opportun de commencer par des remerciements, à tous ceux dont nous souhaitons exprimer notre profonde gratitude pour leur contribution à cette importante étape de notre vie, ainsi que pour cette occasion de travail partagée , nous en sommes honorées.*

*Nous tenons à témoigner dans un premier temps, toutes nos reconnaissances à notre compétente encadrante Mme MERGHACHE Salima, pour son temps, son énergie et son dévouement qui ont fait l'objet de ce modeste succès constructif, réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement "LCIE" de l'Université Abou Bakr BELKAID dirigé par monsieur BENGUELLA BELKACEM, professeur à l'Université de Tlemcen.*

*Nos vifs remerciements à la présidente Mme BOUKLI-HACENE Leila et au membre du jury Mme BOUZINA Lila, qui ont permis à notre travail d'être jugé avec justesse et impartialité.*

*Nous tenons tout particulièrement à remercier tout le corps professoral de nous avoir fait bénéficier d'une formation enrichissante, pleine d'intérêts et très adaptée aux réalités de chimie de l'environnement.*

*Un immense merci au technicien de laboratoire LCIE Mr BOUZIANI Mohammed pour son professionnalisme envers l'excellence scientifique, sa sagesse et sa gentille ainsi que pour ses précieux aides et conseils.*

*Nos expressions de remerciements également à tous nos camarades pour leurs tolérance, leur empathie et ouverture d'esprit d'avoir créer un environnement de travail joyeux dont nous célébrons les mémorables moments.*

*Puis en définitive, des remerciements chaleureux à nos familles d'être toujours modèles de bonté, de compassion et de compréhension peu importe les circonstances, sur qui nous pouvons toujours compter.*

## Liste des abréviations :

$b_T$ :	Variation de chaleur d'adsorption (J/mol)
$C$ :	Constante de modèle de diffusion intra particulaire
$C_{eads}$ :	Concentration de l'adsorbat adsorbée par unité de poids mg/L à l'équilibre
$C_e$ :	Concentration de la solution à l'équilibre (mg/L)
$H$ :	Vitesse initiale d'adsorption en $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$
$k_1$ :	Constante de vitesse de modèle du pseudo-premier-ordre ( $min^{-1}$ )
$k_2$ :	Constante de vitesse de modèle du pseudo-second-ordre ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ).
$K_d$ :	Constante cinétique de modèle de diffusion intra particulaire ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1/2}$ )
$K_{dis}$ :	Constante de distribution d'adsorption (L / mg)
$K_f$ :	Constante de Freundlich lié à l'énergie de liaison $(mg/g)(L/mg)^N$
$K_L$ :	Constante de Langmuir (L/mg)
$K_T$ :	Constante de Temkin (L/mg)
$Q_e$ :	Quantité adsorbée par unité de poids à l'équilibre (mg/g)
$Q_L$ :	Quantité d'adsorption (maximale) d'une monocouche saturée (mg/g) (modèle de Langmuir)
$Q_t$ :	Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)
$N$ :	Paramètre de Freundlich caractérisant l'affinité du soluté pour l'adsorbant
$R$ :	Constante de gaz parfait ( $R=8.314$ J/mol K)
$t$ :	Temps (min)
$T$ :	Température (K)
$\Delta G^\circ$ :	Variation de l'enthalpie libre standard
$\Delta H^\circ$ :	Variation de l'enthalpie standard
$\Delta S^\circ$ :	Variation de l'entropie standard

## Liste des figures

<b>Figure N°</b>	<b>Titre de la figure</b>	<b>Page</b>
<b>I-1</b>	Chemin simplifié des produits pharmaceutiques dans l'environnement.	8
<b>II-1</b>	Coquille de noisette.	26
<b>II-2</b>	Préparation de la coquille de noisette.	27
<b>II-3</b>	Activation chimique et thermique (carbonisation) de la coquille de noisette.	28
<b>II-4</b>	Préparation du charbon actif de la coquille de noisette.	29
<b>II-5</b>	Schéma des étapes de préparation du charbon activé.	29
<b>II-6</b>	Matériel et appareil utilisés pour l'analyse par spectroscopie FT-IR .	30
<b>II-7</b>	Le permanganate de potassium pharmaceutique.	32
<b>II-8</b>	Solution de permanganate de potassium.	35
<b>II-9</b>	Schéma des étapes de l'étude d'adsorption du $\text{KMnO}_4$ .	37
<b>III-1</b>	Détermination du pH de point zéro charge pour l'adsorbant brut (CNB) et le charbon actif (CA).	44
<b>III-2</b>	Spectres FT-IR de la coquille de noisette brute avant et après adsorption (CNB, CNBA) et du charbon actif avant et après adsorption (CA, CAA).	45
<b>III-3</b>	Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre de CNB et CNBA.	47
<b>III-4</b>	Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre de CA et CAA .	48
<b>III-5</b>	Détermination de la longueur d'onde maximale de $\text{KMnO}_4$ .	49
<b>III-6</b>	Courbe d'étalonnage de permanganate de potassium.	50
<b>III-7</b>	Influence de la taille des grains sur la quantité du $\text{KMnO}_4$ adsorbée.	51
<b>III-8</b>	Variation de la quantité adsorbée du $\text{KMnO}_4$ en fonction de la masse des adsorbants CNB et CA.	52
<b>III-9</b>	Variation de la quantité adsorbée du $\text{KMnO}_4$ en fonction de la vitesse d'agitation.	54
<b>III-10</b>	Influence du pH sur la quantité adsorbée du $\text{KMnO}_4$ .	55
<b>III-11</b>	Variation de la quantité adsorbée du $\text{KMnO}_4$ en fonction de la température.	57
<b>III-12</b>	Variation de la quantité adsorbée du $\text{KMnO}_4$ en fonction de $[\text{NaCl}]$ .	58
<b>III-13</b>	Cinétique d'adsorption du $\text{KMnO}_4$ sur CNB et CA.	60
<b>III-14</b>	Tracés du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du $\text{KMnO}_4$ sur le CNB et le CA.	62
<b>III-15</b>	Tracés du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour l'adsorption du $\text{KMnO}_4$ sur le CNB et le CA.	63
<b>III-16</b>	Tracés du modèle cinétique de diffusion pour l'adsorption du $\text{KMnO}_4$ sur le CNB et le CA.	64
<b>III-17</b>	Isotherme d'adsorption du $\text{KMnO}_4$ sur le CNB et le CA.	67
<b>III-18</b>	Isothermes d'adsorption du $\text{KMnO}_4$ sur CNB et CA selon le modèle de Langmuir.	68
<b>III-19</b>	Isothermes d'adsorption du $\text{KMnO}_4$ sur CNB et CA selon le modèle de Freundlich.	96
<b>III-20</b>	Isothermes d'adsorption du $\text{KMnO}_4$ sur CNB et CA selon le modèle de Temkin.	96

<b>III-21</b>	Représentation graphique de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du $KMnO_4$ sur CNB et CA.	71
---------------	---	----

### **Liste des tableaux**

<b>Tableau N°</b>	<b>Titre du tableau</b>	<b>Page</b>
<b>I-1</b>	Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	11
<b>I-2</b>	Les différents types d'isotherme d'adsorption.	14
<b>II-1</b>	Réactifs, appareillages et verreries.	25
<b>II-2</b>	Caractéristiques de permanganate de potassium.	33
<b>II-3</b>	Conditions opératoires de l'étude des paramètres influençant l'adsorption.	36
<b>III-1</b>	Masses obtenues lors de l'analyse granulométrique.	42
<b>III-2</b>	Masses obtenues lors de la préparation du charbon actif.	43
<b>III-3</b>	Paramètres cinétiques pour l'adsorption du $KMnO_4$ sur le CNB et le CA.	66
<b>III-4</b>	Paramètres caractérisant les trois modèles d'adsorption du $KMnO_4$ sur CNB et CA.	70
<b>III-5</b>	Paramètres thermodynamiques d'adsorption de $KMnO_4$ sur le CNB et le CA.	72

## Table des matières

Introduction générale.....	1
<b>CHAPITRE I : Synthèse bibliographique</b>	
I. Généralités sur la pollution	
I.1. Définition.....	4
I.2. Types de pollution.....	4
I.2.1. La pollution du sol.....	4
I.2.2. La pollution de l'air.....	5
I.2.3. La pollution de l'eau.....	5
I.2.3.1. Les sources de la pollution de l'eau.....	5
I.2.3.1.1. Source urbaine.....	5
I.2.3.1.2. Source industrielle.....	5
I.2.3.1.3. Source agricole.....	5
I.2.3.1.4. Source naturelle.....	6
I.2.3.1.5. Source microbiologique.....	6
I.2.3.2. Les différents polluants.....	6
I.2.3.2.1. Les métaux lourds.....	6
I.2.3.2.2. Les matières en suspension.....	7
I.2.3.2.3. Les colorants.....	7
I.2.3.2.4. Les produits pharmaceutiques.....	7
I.2.3.3. Les différentes méthodes de traitement des eaux.....	9
I.2.3.3.1. Procédés biologiques.....	9
I.2.3.3.2. Traitements physico-chimiques.....	9
II. Adsorption.....	10
II.1. Définition.....	10
II.2. Différents types d'adsorption.....	10
II.2.1. Adsorption physique ou physisorption.....	11
II.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption.....	11
II.3. Mécanisme d'adsorption.....	12
II.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	12
II.4.1. Modèle du pseudo-premier-ordre (Lagergren).....	12
II.4.2. Modèle du pseudo-second-ordre.....	13
II.4.3. Modèle de diffusion intra particulaire.....	14
II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	14

II.5.1. Modèle de Langmuir.....	15
II.5.2. Modèle de Freundlich.....	15
II.5.3. Modèle de Temkin.....	16
II.6. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	16
III. Les adsorbants.....	17
III.1. Les biomatériaux.....	17
III.1.1. Biosorbants d'origine agro-industrielle :	18
III.1.2. Biosorbants d'origine aquatique :	18
Conclusion.....	18
Références chapitre I.....	19

## **CHAPITRE II: Matériels et méthodes**

I. Réactifs, appareillages et verreries.....	25
II. Choix de l'adsorbant (la coquille de noisette).....	26
II.1. Composition et caractéristiques.....	26
II.2. Utilisation.....	26
II.3. Préparation des biomatériaux.....	27
II.3.1. Adsorbant brut.....	27
II.3.2. Charbon actif.....	27
II.4. Caractérisation.....	30
II.4.1. Analyse par spectroscopie FT-IR.....	30
II.4.2. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) :	30
II.4.3. Détermination de pH de Point de charge nulle (pH <sub>PZC</sub> ) :	31
III. Choix de l'adsorbat (le permanganate de potassium).....	32
III.1. Caractéristiques.....	32
III.2. Utilisation.....	33
III.3. Inconvénients et toxicité.....	34
III.4. Caractérisation.....	34
III.4.1. Spectrophotométrie UV- visible.....	34
III.4.2. Courbe d'étalonnage.....	35
IV. Préparation de la solution de l'adsorbat : permanganate de potassium.....	35
IV.2. Etude de la cinétique d'adsorption.....	38
Références chapitre II.....	39

## CHAPITRE III: Résultats et discussions

I. Préparation et caractérisation des biomatériaux.....	42
I.1. Analyse granulométrique.....	42
I.2. Charbon actif.....	42
I.3. Caractérisation.....	44
I.3.1. Détermination de pH de Point de charge nulle (pH <sub>PZC</sub> ) :.....	44
I.3.2. Analyse par spectroscopie FT-IR.....	44
I.3.3. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) :.....	47
II. Préparation et caractérisation de l'adsorbant.....	49
II.1. Spectre de l'adsorbant.....	49
II.2. Courbe d'étalonnage.....	50
III. Etudes préliminaires sur l'adsorption du KMnO <sub>4</sub> sur la coquille de noisette (CNB) et le charbon actif (CA).....	51
III.1. Effet de la granulométrie.....	51
III.2. Effet de la masse d'adsorbant :.....	52
III.3. Effet de la vitesse d'agitation :.....	53
III.4. Effet du pH.....	54
III.5. Effet de la température.....	56
III.6. Effet de la force ionique.....	58
III.6. Effet de la force ionique.....	58
III.7. Effet du temps de contact et de la concentration initiale.....	59
IV. Modélisation de la cinétique.....	61
V. Isothermes d'adsorption.....	67
V.1. Etude des isothermes d'adsorption.....	67
V.1. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	68
VI. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	71
Références chapitre III.....	73
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>76</b>

# **Introduction générale**

## **INTRODUCTION GENERALE**

L'eau est un élément indispensable à notre survie. Cependant, même si elle est abondante sur terre, trouver de l'eau de qualité est de plus en plus difficile. Les déchets provenant des activités domestiques, industrielles et agricoles polluent les ressources en eau, contenant une grande variété de polluants dangereux pour notre santé et l'environnement.

Au cours de la dernière décennie, les résidus de produits pharmaceutiques ont été détectés dans diverses sources, notamment dans les eaux de surface, les eaux souterraines, les sols, le fumier, et même dans l'eau potable. Etant donné que ces produits ont été conçus pour agir sur les organismes vivants, il est normal qu'ils aient des effets secondaires sur la faune, la flore et l'écosystème, comme le montrent les nombreuses études. Cela s'ajoute au fait que, certains polluants sont utilisés de manière abusive et parfois illégale. Ces derniers étant présents dans les rejets industriels dans la plupart des cas, sont généralement éliminés par des traitements coûteux. Il est donc important de trouver des méthodes plus efficaces et moins coûteuses pour traiter ces substances toxiques.

De nombreuses études ont été menées pour traiter les eaux contaminées par les composés pharmaceutiques. Celles-ci ont montré que plusieurs techniques, telles que les systèmes d'oxydation avancée, l'électrolyse ou la filtration membranaire peuvent éliminer ces substances de manière efficace, sûre, écologique et économique, mais dont l'adsorption reste l'une des plus adoptées à l'heure actuelle.

Le présent travail s'inscrit dans cette optique, qui consiste à valoriser un matériau végétal et d'évaluer ses performances d'élimination d'un produit pharmaceutique en milieu aqueux par adsorption. Pour ce faire, nous utilisons la coquille de noisette brute et chimiquement activée.

Ce mémoire est structuré en 3 chapitres distincts :

- ✓ Le premier présente une synthèse bibliographique dont la partie "I" porte sur la pollution en général, et plus précisément sur la pollution de l'eau, y compris les types, les sources, les contaminants et les différentes techniques de décontamination. La partie "II" traite des définitions générales de l'adsorption, de ses types, de son mécanisme et de la modélisation cinétique et thermodynamique de ce processus.

Enfin, la partie "III" aborde une définition ainsi que les différentes catégories des biosorbants.

- ✓ Le deuxième chapitre aborde les généralités sur l'adsorbant et l'adsorbat ainsi que les matériels et les méthodes d'analyses utilisées durant la procédure expérimentale de l'élimination de permanganate de potassium sur la coquille de noisette brute et le charbon actif issu de cette dernière.
- ✓ Le troisième et dernier chapitre de ce travail est consacré à la partie résultats et discussions. Nous y présentons l'efficacité d'adsorption du permanganate de potassium sur les deux biomatériaux ainsi que leurs caractérisations à l'aide de techniques telles que la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X (DRX). Nous y présentons également les résultats de la cinétique, des isothermes et de l'étude thermodynamique.

# CHAPITRE I: Synthèse bibliographique

---

### INTRODUCTION

L'eau est une substance unique du fait qu'elle se renouvelle et se nettoie naturellement en permettant aux polluants de s'infiltrer ou de se détruire, en diluant les polluants au point qu'ils aient des concentrations qui ne sont pas défavorables. Cependant, ce processus naturel prend du temps et devient de plus en plus difficile lorsqu'il y a une quantité importante de polluants qui sont ajoutés à l'eau. Les gens utilisent de plus en plus des matières qui polluent nos sources d'eau potable. Dans les dix dernières années, la liste des polluants est devenue longue et les signes de la pollution de l'eau sont évidents, mais un problème majeur reste : nous déposons des polluants dans la petite partie de l'eau qui nous est bonne à boire de la planète. Pour limiter la pollution, les lois doivent être respectées en fixant des normes pour les substances nocives rejetées dans l'eau.

### **I. Généralités sur la pollution**

#### **I.1. Définition**

La pollution est une modification néfaste de l'environnement naturel qui se produit en tant que sous-produit des actions humaines, par des effets directs ou indirects modifiant les normes de distribution des flux d'énergie, les niveaux de rayonnement, la composition physique et chimique de l'environnement naturel et l'abondance des espèces biologiques. Ces changements peuvent affecter les humains directement ou par le biais de l'agriculture, de l'eau et des ressources biologiques. La pollution de l'air, la pollution de l'eau et la pollution des sols sont les trois principaux types de pollution [1].

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

##### ***I.2.1. La pollution du sol***

La pollution des sols désigne toutes les formes de pollution affectant tout type de Sols (agricoles, forestiers, urbains, etc.). Le sol contaminé agit à son tour comme un véhicule de diffusion directe ou indirecte de polluants dans les écosystèmes, via l'eau, la poussière, les émissions de gaz ou encore leur transfert par des organismes vivants [2].

### ***1.2.2. La pollution de l'air***

La pollution de l'air ou pollution atmosphérique, due essentiellement aux transports et aux installations de combustion, est une dégradation de l'air que nous respirons causée par des substances polluantes qui se retrouvent dans l'atmosphère. Des pics de pollution d'air ont souvent eu lieu. Les principaux polluants atmosphériques sont les particules fines, le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, et les composés organiques volatils [3].

### ***1.2.3. La pollution de l'eau***

La pollution de l'eau ou sa contamination se définit comme la dégradation de celle-ci, entraînant des modifications de ses propriétés physiques, chimiques et biologiques. Elle est causée par des fuites de rejets et dépôts directs ou indirects (produits toxiques, micro-organismes, déchets industriels) [4].

#### **1.2.3.1. Les sources de la pollution de l'eau**

##### ***1.2.3.1.1. Source urbaine***

Les eaux usées urbaines sont principalement générées par la population domestique. Ces eaux usées sont un mélange d'eau contenant des déchets humains tels que l'urine, les matières fécales, l'eau de toilette et l'eau de nettoyage des sols et des aliments (eaux grises). Les eaux usées municipales peuvent également contenir des eaux usées industrielles, mais généralement ces dernières doivent être prétraitées pour atteindre des caractéristiques comparables aux eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [5].

##### ***1.2.3.1.2. Source industrielle***

L'industrie produit un grand nombre de polluants de toxicité variable. La pollution industrielle comprenant les solides en suspension, les sels dissous, les hydrocarbures et les éléments traces ou les micropolluants [6].

##### ***1.2.3.1.3. Source agricole***

L'agriculture est également une source courante de pollution en raison des millions de tonnes de produits chimiques qui, en plus de l'utilisation excessive des engrais dans l'agriculture qui apportent de grandes quantités d'azote et de phosphore dans les cours d'eau.

Les algues de surface se multiplient rapidement, entraînant une diminution de la luminosité, et surtout, une forte consommation d'oxygène dissous dans l'eau. L'oxygène n'est alors plus présent en quantité suffisante dans les organismes supérieurs [7].

### *1.2.3.1.4. Source naturelle*

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car elle contient du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , qui se dissout dans l'eau pour former de l'acide carbonique de formule  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . On comprend donc que la concentration de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère provoque l'acidification de l'eau avec laquelle elle entre en contact. Ainsi, même avant l'arrivée des pluies acides d'origine humaine, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ce qui a toujours été le cas dans les zones protégées comme la forêt amazonienne [8].

### *1.2.3.1.5. Source microbiologique*

Les eaux usées contiennent les micro-organismes qui sont excrétés avec les matières fécales. Cette flore intestinale normale s'accompagne de micro-organismes pathogènes. Tous ces organismes peuvent être divisés en quatre grands groupes par ordre croissant de taille : les virus, les bactéries, les protozoaires et les vers [9].

## **1.2.3.2. Les différents polluants**

Les polluants émergents sont des polluants persistants et toxiques dont la présence dans l'environnement, même de faibles concentrations peuvent avoir des effets subtils sur la santé humaine et des écosystèmes, à titre d'exemple : les métaux lourds, les colorants, les produits chlorés, et les produits pharmaceutiques.

### *1.2.3.2.1. Les métaux lourds*

D'un point de vue physique, le terme "métal lourd" désigne les éléments métalliques naturels, c'est-à-dire les métaux dont la masse volumique est supérieure à  $5 \text{ g.cm}^{-3}$ . Ils sont présents en très petites quantités dans tous les compartiments de l'environnement à l'état de traces. Ils ont également tendance à être très toxiques pour les organismes, même à de faibles concentrations [10].

Les métaux lourds ont un impact sur l'ensemble de l'écosystème, la contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de ces derniers dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson [11].

### *I.2.3.2.2. Les matières en suspension*

La plupart des matières en suspension sont des matériaux biodégradables. Les micro-organismes sont le plus souvent adsorbés sur leurs surfaces et donc transportés par les solides en suspension. Ils donnent également à l'eau une odeur trouble et nauséabonde [12].

### *I.2.3.2.3. Les colorants*

Des adjuvants utilisés par les industries textiles, les colorants peuvent présenter une menace sérieuse pour l'environnement car, même à des quantités très faibles, leur présence dans l'eau est très visible et indésirable, et par conséquent, la réduction de la pénétration de la lumière dans les systèmes aquatiques et ainsi le retardement de l'activité photosynthétique [13].

### *I.2.3.2.4. Les produits pharmaceutiques*

#### *I.2.3.2.4.1. Généralités sur les produits pharmaceutiques*

Un produit pharmaceutique, tel qu'une pilule ou un liquide, se constitue d'un ou plusieurs principes actifs (PA) qui sont des petites molécules, ayant des propriétés biologiques et physico-chimiques différentes, des excipients, des additifs, et des sels inorganiques ou d'autres produits chimiques organiques, tels que des sucres, des pigments, des parfums et des colorants. Les excipients et les additifs sont usuellement, d'une importance mineure pour la pollution de l'environnement. Certains médicaments peuvent cependant contenir des excipients et des additifs chimiques perturbateurs du système endocrinien [14].

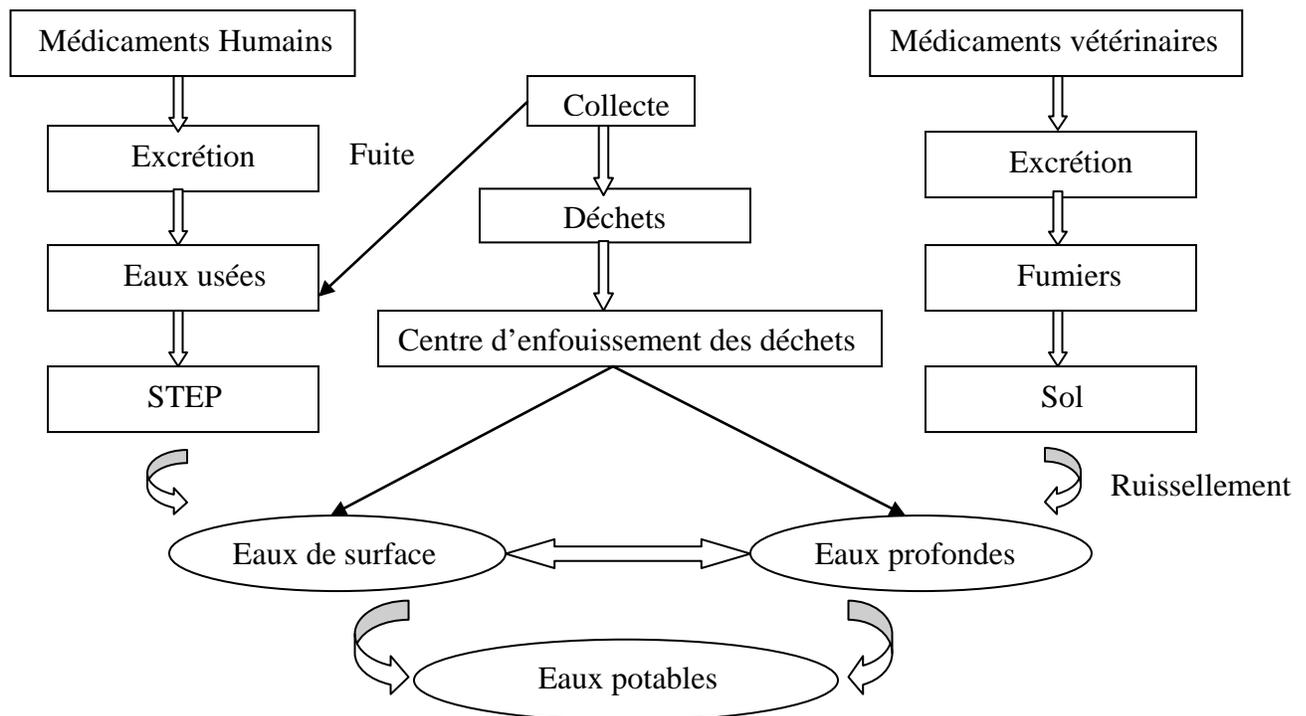
#### *I.2.3.2.4.2. Classification des produits pharmaceutiques*

On peut classer les produits pharmaceutiques en fonction de leur activité biologique et de leur objectif, à titre d'exemple : les analgésiques ont pour objectif d'atténuer la douleur, et les antibiotiques sont utilisés de manière topique pour traiter les infections bactériennes [15].

### I.2.3.2.4.3. La présence dans l'environnement

Les produits pharmaceutiques sont indispensables à la santé humaine et animale. Après leur utilisation, ces composés et leurs métabolites sont évacués et pénètrent dans l'environnement par différentes voies et, quelle que soit leur voie d'entrée, le transport de ces polluants se fait par les circuits aquatiques conduisant ainsi à une bioaccumulation [16]. Ceci mène à une nouvelle forme de pollution de l'eau qui, issue principalement des traces médicamenteuses contenues dans les urines, provient également des médicaments jetés par les particuliers dans leurs toilettes afin de s'en débarrasser, ainsi que des eaux usées des hôpitaux [17].

La figure suivante résume ces principales voies de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques [18] :



**Figure I-1: Chemin simplifié des produits pharmaceutiques dans l'environnement.**

### I.2.3.2.4.4. Le devenir dans les stations d'épuration des eaux usées

Les stations d'épuration (STEP) sont considérées comme l'une des sources les plus importantes de résidus pharmaceutiques dans le milieu aquatique. Actuellement, les usines de

traitement des eaux usées sont principalement utilisées pour éliminer les polluants conventionnels tels que les solides, les nutriments et les matières organiques [19].

Pour les produits pharmaceutiques, il est difficile d'obtenir une véritable minéralisation ou une élimination complète de ces composés [20].

### **I.2.3.3. Les différentes méthodes de traitement des eaux**

#### *I.2.3.3.1. Procédés biologiques*

##### I.2.3.3.1.1. Traitement aérobie

Ce procédé est longtemps resté un moyen ayant pour objectif de dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [60].

Notons cependant que des colorants comme les azoïques, les colorants réactifs et les colorants acides se sont manifestés persistants et résistants à ce mode de traitement. La décoloration observée dans ces cas n'est accordée qu'à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation [21].

##### I.2.3.3.1.2. Traitement anaérobie

Utilisée sur les boues résiduelles des stations d'épuration des eaux, ce procédé permet de produire des quantités importantes en méthane et est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction, voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants, ainsi, cette constatation laisse à prévoir d'autres techniques permettant de réduire le degré de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques [22].

#### *I.2.3.3.2. Traitements physico-chimiques*

##### I.2.3.3.2.1. Coagulation-floculation

On entend sous le terme de coagulation-floculation, tous les processus physicochimiques à travers lesquels des particules colloïdales ou des solides en suspension fins sont convertis par les flocculants chimiques en substances plus visibles et séparables (flocs). Les flocs formés sont séparés par décantation et filtration, puis évacués [23].

### I.2.3.3.2.2. Filtration sur membrane

La filtration sur membrane commandée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient, en amont, les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, afin de produire un perméat purifié et concentré ayant la possibilité de recevoir les impuretés organiques [24].

### I.2.3.3.2.3. Procédés d'oxydation avancée POAs

Ce sont des procédés de traitement des eaux qui impliquent la génération des radicaux hydroxyles pour dégrader les polluants organiques cibles sensibles à l'oxydation en milieu aqueux. Il existe plusieurs POAs dont chacun présente des avantages et des inconvénients [25].

### I.2.3.3.2.4. Adsorption

Le procédé de séparation par adsorption est aujourd'hui une des technologies les plus importantes qui est également largement utilisé dans la purification dans divers domaines tels que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, l'environnement et les produits pharmaceutiques [26].

## **II. Adsorption**

### **II.1. Définition**

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel des molécules de gaz ou de liquide (adsorbats) adhèrent à la surface solide de l'adsorbant après divers processus plus ou moins intensifs. Le phénomène opposé de séparation moléculaire est appelé désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané, se produisant dès qu'une surface solide entre en contact avec un gaz ou un liquide [27].

### **II.2. Différents types d'adsorption**

D'après le principe de l'adsorption on distingue deux types d'adsorption :

**II.2.1. Adsorption physique ou physisorption**

Au cours de la physisorption, la liaison des adsorbats se produit principalement par le biais de forces intermoléculaires caractérisées par de faibles énergies de liaison de 5 à 40 KJ/mol, telles que les forces de van der Waals et les interactions électrostatiques. La physisorption se produit à basse température et correspond à un processus réversible et non spécifique. Il s'accumule très rapidement et est limité par des phénomènes de diffusion. Ce type d'adsorption permet aux molécules d'être adsorbées en plusieurs couches (adsorption multicouche) [28].

**II.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption**

Résultant de forces de liaison dues à des propriétés chimiques, ioniques, covalentes ou de transfert de charge [28], l'adsorption chimique ou la chimisorption est de nature irréversible et lente. Elle est très spécifique et implique de fortes fluctuations de l'énergie d'activation et résulte d'un changement drastique de la distribution de charge des molécules adsorbées. Les forces de liaison sont de même nature que celles impliquées dans la formation des liaisons chimiques [29]. La chimisorption est caractérisée par une chaleur d'adsorption élevée [30].

**Tableau I-1 : Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.**

<b>Propriétés</b>	<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
<b>Types de liaison</b>	Liaison de Van Der Waal	Liaison chimique
<b>Température de processus</b>	Relativement faible par rapport à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
<b>Individualité des molécules</b>	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
<b>Désorption</b>	Facile	Difficile
<b>Cinétique</b>	Rapide, indépendante de la température	Très Lente
<b>Chaleur d'adsorption</b>	Inférieur à 10 Kcal/mol	Supérieur à 10 Kcal/mol
<b>Energies mises en jeu</b>	Faibles	Elevées
<b>Types de formation</b>	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouches

### II.3.Mécanisme d'adsorption

C'est une transition de la phase liquide ou gazeuse contenant l'adsorbat à la phase solide avec rétention des substances dissoutes à la surface de l'adsorbant [31].

Le mécanisme d'adsorption se déroule selon les quatre étapes suivantes :

- ✓ Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers la surface de l'adsorbant.
- ✓ Diffusion extragranulaire du matériau (transfert du soluté à travers la couche liquide jusqu'à la surface du grain).
- ✓ Transfert de masse intragranulaire (transfert de masse dans une structure poreuse c'est-à-dire le transfert de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- ✓ Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, après adsorption la molécule est considérée comme stationnaire [32].

### II.4.Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption se base sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide en fonction du temps.

Afin de bien comprendre ce phénomène, l'étude cinétique des processus d'adsorption procure des informations sur le mécanisme d'adsorption ainsi que sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. En vue de cela, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption [33].

#### **II.4.1. Modèle du pseudo-premier-ordre (Lagergren)**

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre [34]. Dans ce modèle, il a été proposé 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 [35]. La constante de vitesse d'adsorption est déduite en partant du modèle établi par Lagergren, où la vitesse d'adsorption est exprimée par la relation suivante :

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

Avec :

$Q_e$  : est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

$Q_t$  : est la quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

$K_1$  : la constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ).

Après l'intégration et l'application des conditions aux limites (à  $t = 0$ ,  $Q_t = 0$  et à  $t = t_e$ ,  $Q_t = Q_e$ ) dans le but de simplifier l'équation (I.1), nous obtenons l'équation suivante [36] :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{I.2})$$

Où  $t$  : représente le temps (min). La représentation du  $(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps (t) permet de connaître les valeurs des constantes :  $K_1$  et  $Q_e$ .

#### **II.4.2. Modèle du pseudo-second-ordre**

Un autre terme très fréquemment utilisé est l'ordre pseudo-quadratique, ce modèle suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat, et est exprimé comme suit [37]:

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

Où  $K_2$ : est la constante de vitesse du modèle pseudo-second-ordre ( $g \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Après intégration et l'application des conditions aux limites ( $t = 0$ ,  $Q_t = 0$  et à  $t = t_e$ ,  $Q_t = Q_e$ ), on obtient la relation suivante :

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

Soit  $H = k_2 Q_e^2$  la vitesse initiale d'adsorption exprimée en  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , l'expression (I.3), d'une façon simplifiée devient :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{H} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{I.5})$$

**II.4.3. Modèle de diffusion intra particulaire**

La diffusion intraparticulaire est la dernière étape du phénomène d'adsorption.

Le mécanisme d'adsorption peut être décrit à l'aide de ce modèle dont les équations sont les suivantes [38, 39]:

$$Q_t = K_d t^{1/2} + C \quad (I.6)$$

Avec  $K_d$ : la constante cinétique de modèle de diffusion intra particulaire ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$ );

$C$  : une constante

**II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption**

Tous les systèmes d'adsorption/désorption ne fonctionnent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés en fonction de leur comportement isotherme.

Les courbes isothermes décrivent la relation qui existe à l'équilibre d'adsorption entre la quantité du substrat adsorbée (gaz/liquide) avec la concentration en soluté dans un solvant, à une température constante [40]. Différentes formes d'isothermes d'adsorption correspondent à différents types d'adsorption [41], sont représentées comme suit :

**Tableau I-2 : Les différents types d'isotherme d'adsorption.**

Type	<i>C (partition Constante)</i>	<i>H (Haute affinité)</i>	<i>L (Langmuir)</i>	<i>S (Sigmoïde)</i>
$Q_e = f(C_{eq})$				
Caractéristiques	Echange de soluté entre deux liquides immiscibles.	La quantité adsorbée apparaît importante à concentration presque nulle du soluté dans la solution.	L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente.	Le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

### II.5.1. Modèle de Langmuir

Le Modèle de Langmuir est parmi les modèles les plus utilisés [42], proposé par Irving Langmuir en 1918, il repose sur les hypothèses suivantes [43] :

- ✓ L'adsorption est réversible, et conduit à un équilibre dynamique entre le site libre et ceux occupés.
- ✓ La totalité des sites d'adsorption sont équivalents.
- ✓ L'aptitude d'une molécule à s'adsorber sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins.
- ✓ La surface du solide est uniforme, c'est-à-dire parfaitement plate à l'échelle microscopique.

L'équation de Langmuir est écrite comme suit [44] :

$$Q_e = \frac{Q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.7})$$

Avec :  $Q_e$  : la quantité adsorbée par unité de poids à l'équilibre (mg/g) ;

$Q_L$  : la quantité d'adsorption (maximale) d'une monocouche saturée (mg/g) ;

$K_L$  : la constante de Langmuir (L/mg) ;

$C_e$  : la concentration à l'équilibre (mg/L).

D'où la forme linéaire est la suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_L K_L} + \frac{1}{Q_L} C_e \quad (\text{I.8})$$

### II.5.2. Modèle de Freundlich

Le modèle établit la relation entre la quantité d'impuretés adsorbées et la quantité de ces dernières restant en phase liquide, l'équation est basée sur la distribution exponentielle de l'énergie du site d'adsorption, qui s'exprime par la relation suivante [45] :

$$Q_e = K_F C_e^N \quad (\text{I.9})$$

Avec :  $Q_e$  : est la quantité adsorbée par unité de poids à l'équilibre (mg/g) ;

$K_F$  : la constante de Freundlich liée à l'énergie de liaison (mg/g)(L/mg)<sup>N</sup> ;

$C_e$  : la concentration à l'équilibre (mg/L) ;

$N$  : paramètre de Freundlich caractérisant l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

A partir du tracé linéaire  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , il est possible de définir les constantes de Freundlich tel que :

$$\ln Q_e = \ln K_F + N \ln C_e \quad (\text{I.10})$$

### II.5.3. Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin suppose une variabilité linéaire de la chaleur d'adsorption avec le degré résultant de recouvrement des interactions adsorbat-adsorbant [46]. La forme généralisée et linéarisée du modèle est exprimée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_t C_e) \quad (\text{I.11})$$

Avec :  $Q_e$  : est la quantité adsorbée par unité de poids à l'équilibre (mg/g) ;

$K_t$  : la constante de Temkin (L/mg) ;

$b_T$  : la constante liée à la variation de la chaleur d'adsorption ;

$C_e$  : la concentration à l'équilibre (mg/L) ;

$R, T$  : sont respectivement : constante des gaz parfait ( $R=8.314$  J/mol K) et la température (K)

## **II.6. Détermination des paramètres thermodynamiques**

L'influence de la température sur le phénomène d'adsorption permet de déterminer différents paramètres thermodynamiques : évolution de la variation d'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$ , de la variation d'entropie standard  $\Delta S^\circ$  et de la variation d'enthalpie libre standard  $\Delta G^\circ$ . Liées entre eux par les équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{dis} \quad (\text{I.12})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{I.13})$$

$$\ln K_{dis} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} * \frac{1}{T} \quad (\text{I.14})$$

Avec :  $R$ ,  $T$  : Constante de gaz universelle, ( $R=8.314 \text{ J/mol.K}$ ) et la température (K)

$K_{dis}$  : Constante de distribution d'adsorption (L / mg),

( $K_{dis}=C_{eads}/C_e$  où :  $C_{eads}$  et  $C_e$  sont respectivement : la concentration de l'adsorbant adsorbé par unité de poids mg/L à l'équilibre, et la concentration de la solution à l'équilibre).

### **III. Les adsorbants**

Etant donné que le nombre de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption liquide/solide soit relativement important, dont chaque type, conventionnel ou non conventionnel, possède des avantages et des inconvénients, un problème se pose qui est celui du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer [47]. En général, le choix d'un matériau se fait entièrement en fonction de sa capacité à dépolluer la solution, en d'autres termes de son efficacité (fort pouvoir de rétention) [48].

Et malgré la disponibilité de large choix des adsorbants les plus utilisés pour traiter les eaux dont les plus utilisés sont : le charbon actif, l'argile, le gel de silice et l'alumine avec chacun ses propres caractéristiques, si on se place seulement d'un point de vue des propriétés de décontamination d'un matériau donné, les performances peuvent fortement varier d'un matériau à un autre [49].

#### **III.1. Les biomatériaux**

La plupart des biosorbants sont des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intérieures qui leur donne leur capacité d'absorption en raison de la condensation du grand nombre de molécules de sucre qui composent la structure de ces matériaux, et du fait de leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, ils sont généralement appelés : sorbants bon marché, et peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel [50].

### **III.1.1. Biosorbants d'origine agro-industrielle :**

Cette catégorie de biosorbants, qui regroupe le plus souvent les matériaux d'origine végétale à savoir les coquilles de noix, auxquels on peut ajouter les matériaux d'origine animale, ces matériaux ont une grande efficacité dans la rétention des polluants [51].

### **III.1.2. Biosorbants d'origine aquatique :**

Les biosorbants d'origine aquatique font référence à la biomasse, constituée des deux espèces animale et végétale à la fois. La biomasse s'est avérée qu'elle possède de très bonnes capacités d'adsorption, notamment grâce à ses propriétés physico-chimiques, à titre d'exemple nous citons [50].

## **Conclusion**

La croissance démographique, l'urbanisation rapide, le rejet de produits chimiques et biologiques par l'industrie et la présence d'espèces envahissantes sont les principaux moteurs de la dégradation de la qualité de l'eau. Les produits pharmaceutiques, faisant partie de la grande majorité de ces composés qui comporte des polluants organiques persistants, peuvent causer un grand problème sanitaire du fait de leur toxicité, et dans l'intention de les éliminer, les recherches se concentrent d'avantage sur le développement d'adsorbants performants, car même si l'adsorption n'est pas une technologie récente, il reste beaucoup à apprendre sur les phénomènes qu'elle met en jeu. L'objectif de ce travail est de développer des matériaux sélectifs ou présentant simplement un pouvoir de rétention des polluants, et c'est ce que nous verrons dans la suite de notre travail.

---

## Références chapitre I

- [1] O. KHELIFI, Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration, 2018.
- [2] Z. Shi, Z. Tang, C. Wang, A brief review and evaluation of earthworm biomarkers in soil pollution assessment, *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (2017) 13284-13294.
- [3] D.A. Glencross, T.-R. Ho, N. Camina, C.M. Hawrylowicz, P.E. Pfeffer, Air pollution and its effects on the immune system, *Free Radical Biology and Medicine*, 151 (2020) 56-68.
- [4] K. Adjroud, Etude physico-chimique et organique des eaux usées de la ville d'Ain Beida, et leur impact sur l'irrigation, (2016).
- [5] A. Khalfaoui, A. Meniai, Application of chemically modified orange peels for removal of copper (II) from aqueous solutions, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 46 (2012) 732-739.
- [6] K. Ballouki, Etude de la qualité physicochimique et biologique de trois sources dans la régions de Midelt (Haut Moulouya), Mémoire de master de l'Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, (2012).
- [7] Y. Guendouzi, D.L. Soualili, M. Boulahdid, M. Boudjenoun, K. Mezali, Seasonal variation in bioavailability of trace metals in the echinoid *Paracentrotus lividus* (Lamarck, 1816) from Algerian coastal waters: effect of physiological indices, *Regional Studies in Marine Science*, 14 (2017) 112-117.
- [8] C.M. Haidar, Evaluation de la qualite de l'eau du bassin superieur de la riviere du litani, liban: approche hydrogeochimique, Université de Lorraine, 2014.
- [9] B.F. BAHA S, " Treatment of domestic sewage by activated sludge: Study of the performance of WWTP of Ain El Houtz"Master's thesis in Hydraulics, University of Tlemcen, Algeria., (2014).
- [10] D. Berthelot, T. Schumm, L. Metz, Began: Boundary equilibrium generative adversarial networks, arXiv preprint arXiv:1703.10717, (2017).
- [11] H.B.Z. Bensaci, « Valorisation des déchets d'un variété de palmier de la région d'Ouargla ,Application à l'élimination des métaux lourds». université Kasdi Marbah Ouargla (2021).

- 
- [12] S. Mehanned, A. Chahlaoui, A. Zaid, M. Samih, M. Chahboune, Typologie de la qualité physicochimique de l'eau du barrage Sidi Chahed-Maroc [Typology of the physic-chemical quality of the waters of the dam Sidi Chahed-Morocco], *Journal of Materials and Environmental Science*, 5 (2014) 1633-1642.
- [13] H. Trabelsi, Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, Thèse de doctorat. Université de Monastir. Tunisie, 2014.
- [14] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999– 2000: A national reconnaissance, *Environmental science & technology*, 36 (2002) 1202-1211.
- [15] A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, M.A. Oturan, Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water, *Chemosphere*, 81 (2010) 594-602.
- [16] A.L. Boreen, W.A. Arnold, K. McNeill, Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: a review, *Aquatic Sciences*, 65 (2003) 320-341.
- [17] F.-A. Weber, T. aus der Beek, A. Bergmann, A. Carius, G. Grüttner, S. Hickman, I. Ebert, A. Hein, A. Küster, J. Rose, Les produits pharmaceutiques dans l'environnement-perspective à l'échelle mondiale, IWW Rheinisch-Westfaelisches Institut für Wasser, (2014) 3-4.
- [18] W.C. Li, Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil, *Environmental pollution*, 187 (2014) 193-201.
- [19] T.X.H. Le, T. Van Nguyen, Z.A. Yacouba, L. Zoungrana, F. Avril, D.L. Nguyen, E. Petit, J. Mendret, V. Bonniol, M. Bechelany, Correlation between degradation pathway and toxicity of acetaminophen and its by-products by using the electro-Fenton process in aqueous media, *Chemosphere*, 172 (2017) 1-9.
- [20] S. Lounis, T. Bahri, Y. Belaïssa, Dégradation d'un polluant pharmaceutique par procédé photocatalytique, (2019).
- [21] W. Lemlikchi, Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation, Université Mouloud Mammeri, 2012.
- [22] K.L. KOUAME, N.E. ASSIDJO, Simulation Du Traitement Par Boues Activées Des Effluents Industriels En Milieu Anaérobie: Cas de Sania En Côte d'Ivoire, *Rev. Ivoir. Sci. Technol*, 35 (2020) 97-110.

- 
- [23] S. Barclay, C. Buckley, Establishing and Managing Waste Minimisation Clubs in South Africa, Proceedings of the WISA Biennial Conference and Exhibition, Durban, 2002, pp. 19-23.
- [24] P.C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies, Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology, 72 (1998) 289-302.
- [25] R. DJERALFIA, A. FAKIR Aicha, Elimination du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée «Fenton», (2014).
- [26] K. Charradi, C. Gondran, J.-C. Moutet, C. Forano, P. Vanessa, M. Christine, Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques: Etude de l'interaction de l'Hémoglobine avec des Argiles et des Hydroxydes Doubles Lamellaires, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2010.
- [27] G. Amimer, S. Kedadouche, F. Aissani-Benissad, Adsorption seuls et en mélange de polluants d'origine pharmaceutique sur des adsorbants préparés à partir d'un déchet textile, Université de bejaia, 2016.
- [28] R. Ihadadene, Etude cinétique de l'élimination des polluants par biosorption et photocatalyse dans un photoréacteur, usthb, 2015.
- [29] T. CHOUCANE, Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques, Université Badji Mokhtar de Annaba, 2010.
- [30] S. Arar, A. Hazourli, Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux, (2016).
- [31] L. Naidja, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, (2010).
- [32] S. Saoudi, O. Hamouma, M. Bourouina, Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié, Université de bejaia, 2013.
- [33] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, University of Souk Ahras, 2013.
- [34] M. Toulemonde, A. Benyagoub, C. Trautmann, N. Khalfaoui, M. Boccanfuso, C. Dufour, F. Goubilleau, J. Grob, J. Stoquert, J. Costantini, Dense and nanometric electronic excitations induced by swift heavy ions in an ionic CaF<sub>2</sub> crystal: Evidence for two thresholds of damage creation, Physical Review B, 85 (2012) 054112.

- 
- [35] M. Rzin, J.-M. Routoure, B. Guillet, L. Méchin, M. Morales, C. Lacam, P. Gamarra, P. Ruterana, F. Medjdoub, Impact of gate–drain spacing on low-frequency noise performance of in situ SiN passivated InAlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> MIS-HEMTs, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 64 (2017) 2820-2825.
- [36] A.C.o.C. Pharmacy, S.E. McBane, A.L. Dopp, A. Abe, S. Benavides, E.A. Chester, D.L. Dixon, M. Dunn, M.D. Johnson, S.J. Nigro, Collaborative drug therapy management and comprehensive medication management—2015, *Pharmacotherapy: The Journal of Human Pharmacology and Drug Therapy*, 35 (2015) e39-e50.
- [37] S. Masson, C. Vaultot, L. Reinert, S. Guittonneau, R. Gadiou, L. Duclaux, Thermodynamic study of seven micropollutants adsorption onto an activated carbon cloth: Van't Hoff method, calorimetry, and COSMO-RS simulations, *Environmental science and pollution research*, 24 (2017) 10005-10017.
- [38] M. Laabd, A. El Jaouhari, H. Chafai, N. Aarab, M. Bazzaoui, A. Albourine, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline, *J. Mater. Environ. Sci*, 6 (2015) 1049-1059.
- [39] I. Tchakala, M.S.-L. Alfa-Sika, D.D. Bafai, T. Kodom, M.L. Bawa, G. Djaneye-Boundjou, Etude d'adsorption du phénol, du 4-chlorophénol et du 4-nitrophénol sur deux charbons actifs préparés à partir des tourteaux de karité (CA-K) et des graines de coton (CA-C): étude cinétique, *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, 47 (2019) 40-51.
- [40] A. Regti, M.R. Laamari, S.-E. Stiriba, M. El Haddad, Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from *Persea* species, *Microchemical Journal*, 130 (2017) 129-136.
- [41] S. Masson, Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2015.
- [42] H.R. Boudermine, C. Rouibah, K.E. Rouibah, F. Akika, Etude de l'élimination de polluants organiques par les procédés d'adsorption et la photocatalyse solaire, Université de Jijel, 2020.
- [43] C. Friedli, Chimie générale pour ingénieur, PPUR presses polytechniques 2002.
- [44] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical society*, 40 (1918) 1361-1403.
- [45] N.N. MERZOUG, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, University of Souk Ahras, 2014.

- 
- [46] M. Matouq, N. Jildeh, M. Qtaishat, M. Hindiyeh, M.Q. Al Syouf, The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (2015) 775-784.
- [47] K. Haroune, T. Bournane, K. Kouachi, Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par un biosorbant, *univ. A/Mira. Bejaia*, 2020.
- [48] N. Morin-Crini, G. Crini, Environmental applications of water-insoluble  $\beta$ -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers, *Progress in Polymer Science*, 38 (2013) 344-368.
- [49] B. Hassiba, DOCTORAT EN SCIENCES, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM, 2021.
- [50] S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water research*, 33 (1999) 2469-2479.
- [51] U. Kumar, M. Bandyopadhyay, Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, *Bioresource technology*, 97 (2006) 104-109.

# CHAPITRE II :

## Matériels et méthodes

---

# Matériels et méthodes

## INTRODUCTION

Le travail actuel dans sa majorité, est effectué au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE), Département de Chimie, Université de Tlemcen.

Dans ce présent chapitre, nous verrons toutes les expériences réalisées: la méthodologie de préparation des deux biomatériaux à savoir la coquille de noisette brute (CNB) et modifiée en faisant une activation chimique et thermique pour obtenir un charbon actif (CA), le protocole pour les essais d'adsorption afin d'éliminer un produit pharmaceutique qui est le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) par adsorption sur les deux adsorbants en étudiant l'effet de certains paramètres opératoires et étudierons aussi, les cinétiques de l'adsorption, les isothermes d'adsorptions ainsi que les paramètres thermodynamiques.

### I. Réactifs, appareillages et verreries

**Tableau II.1 : Réactifs, appareillages et verreries**

Réactifs	Verreries et instruments	Appareillages
$\text{KMnO}_4$ Coquille de noisette brute Acide chlorhydrique (HCl) Acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) Hydroxyde de sodium (NaOH) Chlorure de sodium (NaCl)	Tubes à essais, béchers (5 mL, 100 mL, 250 mL, 500 mL), erlenmeyer (500 mL), éprouvettes graduées (10 mL-50 mL), entonnoirs, büchner, verre de montre, spatule, pissette, pro-pipette, micropipette 1000 $\mu\text{l}$ , mortier et pilon, fioles jaugées (10 mL, 20 mL, 250 mL, 500 mL), creuset en porcelaine, tamis de 0.5, 0.2, 0.1 mm (Cisa), cuves en plastique pour le spectrophotomètre.	Etuve (memmert UFE 400) Balance analytique (OHRUSTM-PIONEER) Plaque d'agitation magnétique et chauffante (Stuart) Spectrophotomètre UV-visible (7300 JENWAY) Four (Carbolite) Bon vibreur électrique (Stuart) pH mètre (STARTER 2100) Centrifugeuse (SIGMA 1-6 P) FT-IR (spectrophotomètre Perkin Elmer) DRX (MiniFlex 300/600)

### II. Choix de l'adsorbant (la coquille de noisette)

#### II.1. Composition et caractéristiques

La noisette, parfois appelée « aveline », est le fruit issu du noisetier commun (*Corylus avellana*), très populaire à travers le monde, elle est appréciée tant pour son goût inimitable que pour ses nombreuses vertus santé, joue donc un rôle important dans la nutrition humaine. C'est une bonne source de vitamine E, de protéines et de lipides [2].

La coque de noisette (figure II.1) est un déchet de la production de noisettes. En tant que type de biomasse, cette dernière contient plus de 40 % de cellulose, une abondance d'hydrocarbures, une teneur faible en humidité et une teneur élevée en carbone, qui conviennent à la pyrolyse [3].



**Figure II.1 : Coquille de noisette [1].**

#### II.2. Utilisation

Disponible en grande quantité en Turquie et en Italie, la coque de noisette existe en tant que déchet de l'industrie alimentaire. Sa principale utilisation aujourd'hui est comme matériau combustible grâce à sa valeur calorifique considérable. Ce matériau a été considéré dans certains travaux comme source de charbon actif principalement utilisé dans l'élimination des métaux lourds et des produits pharmaceutiques [3].

Ferrero [4] a étudié l'adsorption de certains colorants, tels que le bleu de méthylène et le bleu acide 25 sur la coquille de noisette, mais ce papier n'inclut pas l'effet de certains paramètres comme la vitesse d'agitation, le pH, la température, la force ionique, le mécanisme d'adsorption ainsi que les paramètres d'activation.

### II.3. Préparation des biomatériaux

#### II.3.1. Adsorbant brut

Des déchets de noisettes sont bien lavés à l'eau de robinet puis rincés à l'eau distillée pour enlever les traces et impuretés. Ensuite, ces résidus sont placés dans une étuve portée à une température de 105°C afin d'évaporer l'eau et faciliter le broyage. Le broyage a été réalisé à l'aide d'un broyeur électrique afin d'avoir une poudre marrons, qui est à son tour tamisée en utilisant 03 tamis : 0.5, 0.2 et 0.1 mm (Figure II.2).



**Figure II.2 : Préparation de la coquille de noisette.**

#### II.3.2. Charbon actif

La fabrication du charbon actif consiste à utiliser un procédé d'activation chimique et thermique de l'adsorbant brut (coquille de noisette (CNB)).

##### II.3.2.1. Activation chimique

Elle a pour but de développer la structure poreuse du charbon et conduit à une très forte augmentation de sa surface spécifique. Ce procédé met en jeu un agent chimique tel que le chlorure de zinc, l'acide phosphorique ou sulfurique afin de favoriser la déshydratation puis une réorganisation structurale [5].

## Matériels et méthodes

Dans ce travail, l'agent chimique utilisé est l'acide phosphorique 65% qui est préparé à partir d'une solution mère de 85% en masse.

### II.3.2.2. Carbonisation

Ayant pour but d'obtenir un produit fortement carboné, par le dégagement des gaz volatils et les hétéroatomes (H, O), la carbonisation ou la pyrolyse est une décomposition thermique appliquée sur la matière première à haute température dans l'intervalle de (400°C à 1000°C) dans un four sous vide [6].

### II.3.2.3. Paramètres de l'activation chimique et thermique

Le taux d'imprégnation  $R_{im}$  (ou le rapport masse végétale d'adsorbant en g/volume d'acide phosphorique en ml), la durée et la température de carbonisation sont les principaux facteurs qui influencent l'activation et la carbonisation. L'échantillon de cette étude a été préparé par l'ajout de 50 mL d'acide phosphorique 65% (74.82g) à 50 g de poudre de notre matériau ( $R_{im}=50g/50mL$ ), le mélange est laissé pendant 43h pour réaliser l'activation chimique. La pyrolyse est ensuite faite dans un four (Miditherm TH) pendant 1h à une température de 500 °C.

Les étapes décrites ci-dessus sont représentées dans la figure suivante :



**Figure II.3 : Activation chimique et thermique (carbonisation) de la coquille de noisette.**

Après cela, le charbon actif (CA) obtenu est lavé avec de l'eau distillée chaude (filtration sous vide) jusqu'à neutralisation de l'eau de rinçage par vérification du pH de cette dernière, puis séché dans l'étuve à une température modérée 105°C pendant 1h.

## Matériels et méthodes

Finalement, l'échantillon obtenu est broyé à l'aide d'un broyeur électrique puis passe par un tamis de 0.2 mm, est pesé et stocké dans des flacons hermétiquement fermés pour réaliser les tests d'adsorption (Figure II.4).



**Figure II.4 : Préparation du charbon actif de la coquille de noix.**

### II.3.2.4. Calcul du rendement de masse du charbon actif

Le rendement de pyrolyse pour chaque échantillon est calculé par la relation suivante :

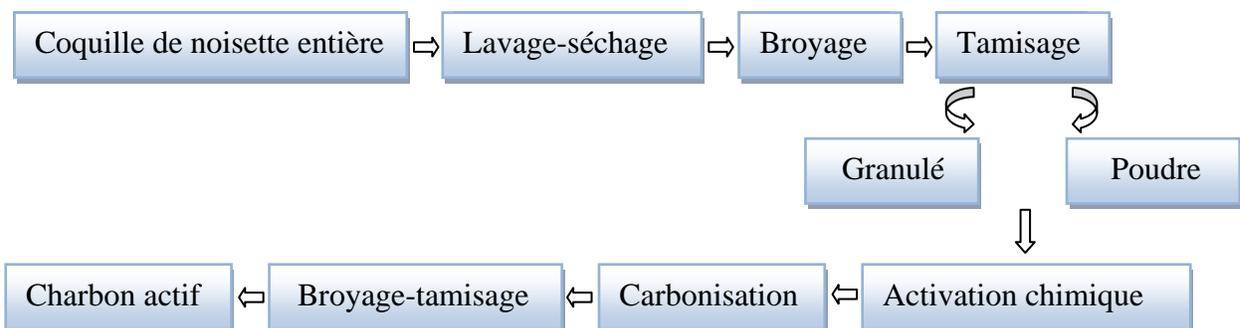
$$R_{carb} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (II.1)$$

Avec :  $R_{carb}$  : le rendement de la carbonisation (%) ;

$m_i$  : masse initiale de la coquille de noix en g ;

$m_f$  : masse finale du charbon actif après séchage en g.

La figure suivante résume les différentes étapes de la préparation du charbon actif :



**Figure II.5 : Schéma des étapes de préparation du charbon activé.**

### II.4. Caractérisation

#### *II.4.1. Analyse par spectroscopie FT-IR*

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une méthode d'analyse fondée sur l'absorption du rayonnement électromagnétique par des échantillons dans la région infrarouge [7].

Les groupes fonctionnels à la surface de l'adsorbant ont été identifiés à l'aide de l'infrarouge à transformée de Fourier à l'aide d'un appareil de spectroscopie infrarouge de type FTIR Perkin Elmer (figure II.6) dans la plage de balayage de 4000 à 450  $\text{cm}^{-1}$ . Le KBr de qualité spectroscopique a été séché dans un four à 110°C avant d'être utilisé et les échantillons (0,002g) ont été broyés avec ce dernier (0,15g) à l'aide d'un mortier et d'un pilon, pour en préparer une pastille sous haute pression.



**Figure II.6 : Matériel et appareil utilisés pour l'analyse par spectroscopie FT-IR .**

#### *II.4.2. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) :*

La nature des phases (cristallines et amorphes) présentes dans un solide est déterminée par la diffraction des rayons X. Pour cela, les mailles cristallines doivent s'alterner pour la formation des raies de diffraction visibles.

Pour faire cette analyse, des études DRX ont été réalisées au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO), sur un diffractomètre à rayons X pour poudres Rigaku MiniFlex 600 à 40 kV et 15 mA avec un rayonnement  $\text{CuK}\alpha$  [8].

### II.4.3. Détermination de pH de Point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) :

Le point de charge nulle ou le point zéro charge (PZC) est une caractéristique fondamentale de la charge de surface [9]. Cette propriété décrit la condition dans laquelle une surface a une densité de charge électrique nette égale à zéro, et est généralement défini par le pH de la solution auquel une charge de surface nette neutre existe [10].

La présence des ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  peut affecter la charge de surface du matériau :

- ✚ en milieu acide (excès de  $H_3O^+$ ) :  $pH < pH_{PZC}$  la surface de l'adsorbant est protonée par les ions  $H_3O^+$  et par conséquent elle est positive, l'adsorbant est attracteur aux substances chargées négativement.
- ✚ en milieu basique (excès de  $OH^-$ )  $pH > pH_{PZC}$  la surface de l'adsorbant est déprotonée par les  $OH^-$  donc elle est négative, l'adsorbant est attracteur aux substances chargées positivement.

#### II.4.3.1. Préparation des solutions de HCl et NaOH (1N, 0.1N) :

Dans le cadre de la recherche en question, des solutions de HCl et de NaOH ont été préparées avec une concentration de 1N. Pour la solution de HCl, une quantité de **8,2 mL** de HCl à 37% a été ajoutée à une fiole jaugée de 100 mL et diluée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Pour la solution de NaOH, une masse de **4,081 g** de NaOH a été dissoute dans une fiole jaugée de 100 mL et complétée avec de l'eau distillée.

De plus, des solutions de HCl et de NaOH avec une concentration de 0,1M ont été préparées pour les besoins de cette étude. Pour ce faire, un volume de **10 mL** des solutions de HCl (ou de NaOH) préparées à une concentration de 1N a été prélevé et dilué avec de l'eau distillée jusqu'à un volume final de 100 mL.

#### II.4.3.2. Mode opératoire

Au préalable, on prépare une solution de NaCl (0.1M) en mettant **5.8440g** de NaCl dans **1L** de solution. Ensuite, dans une série de béchers de 100 mL, on prend **50mL** de la solution préparée et on ajuste à différents  $pH_i$ s initiaux variant de **1** à **12** par l'ajout de HCl (1N ; 0.1N) ou de NaOH (1N ; 0.1N) à température ambiante (26°C), puis on ajoute **0.1g** de d'adsorbant brut

## Matériels et méthodes

---

(CNB) et on agite à **300 rpm** pendant **24 heures**. A la fin, le  $pH_f$  final sera enregistré. La même opération est répétée pour **0.05g** de charbon actif (CA).

Le  $pH_{PZC}$  est le point d'intersection entre la courbe  $pH_f$  (finale) en fonction du  $pH_i$  (initiale) et la bissectrice (droite linéaire d'équation  $y = x$ ).

### III. Choix de l'adsorbat (le permanganate de potassium)

#### III.1. Caractéristiques

Le permanganate de potassium, de formule chimique  $KMnO_4$ , est un oxydant puissant, et se présente à l'état solide sous la forme de petits cristaux violets à éclat métallique [11], tandis que le produit pharmaceutique est sous forme de petits comprimés également violets, mais d'une masse de 250 mg, représentés dans la figure suivante :



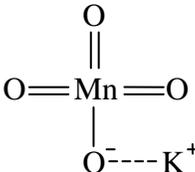
Figure II.7 : Le permanganate de potassium pharmaceutique.

## Matériels et méthodes

Découvert en 1659, le permanganate de potassium a les caractéristiques représentées dans le tableau II.2.

À température ambiante, le  $\text{KMnO}_4$  se présente sous la forme d'une poudre solide, violette donnant une solution violette d'une intensité croissante avec sa concentration [11].

**Tableau II.2 : Caractéristiques de permanganate de potassium.**

<b>Nom</b>	Permanganate de potassium
<b>Formule chimique</b>	$\text{KMnO}_4$ (S)
<b>Structure</b>	 $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{O}=\text{Mn}=\text{O} \\   \\ \text{O}^- \text{---} \text{K}^+ \end{array}$
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	158.034
<b>Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2.7
<b>Apparence</b>	cristaux violets foncés
<b>Point de fusion (°C)</b>	240
<b>Absorbance maximale (g/L à 25 °C)</b>	270 (vague solubilité dans l'eau)
<b><math>\lambda_{\text{max}}</math> (nm)</b>	524

### III.2. Utilisation

Surtout utilisé comme agent oxydant très puissant dans les laboratoires et les industries chimiques, le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) est aussi largement utilisé pour un nombre élevé d'applications :

- ✓ Selon la liste des médicaments essentiels de l'Organisation mondiale de la santé, le permanganate de potassium est considéré comme l'un des médicaments les plus

inoffensifs et les plus actifs du système de santé [12], et est utilisé à des fins médicales, notamment pour les affections cutanées [13].

- ✓ Sert à contrôler le goût, les odeurs, les sous-produits de désinfection et la croissance biologique dans les stations d'épuration [14], mais aussi à éliminer des polluants organiques (colorants, phénols), le cyanure et quelques métaux lourds tels que le manganèse et le fer des eaux usées [15].

### **III.3. Inconvénients et toxicité**

Le permanganate de potassium a été récemment classé, selon le rapport du National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH), comme une substance dangereuse et nocive pour la santé humaine. L'exposition directe au permanganate provoque un essoufflement, des brûlures cutanées, des douleurs oculaires et également des lésions du système nerveux, tandis qu'une exposition continue entraîne des effets toxiques à long terme, par exemple par une bioaccumulation pour les organismes aquatiques [16].

Afin de l'éliminer de l'eau avant qu'il ne soit rejeté dans les eaux usées, diverses technologies et techniques telles que la dégradation biologique, la séparation par membrane et l'oxydation par des agents chimiques ont été développées et mises en œuvre [14]. Dans notre cas, les coquilles de noix ont été utilisées pour synthétiser du charbon actif et appliquées pour l'adsorption de  $\text{KMnO}_4$  à partir de solutions aqueuses.

### **III.4. Caractérisation**

#### ***III.4.1. Spectrophotométrie UV- visible***

La spectrophotométrie est une analyse basée sur l'étude du changement de l'absorption de la lumière (UV-visible) par un milieu en fonction de la concentration d'une espèce chimique [17]. Dans cette étude, toutes les expériences ont été réalisées à une longueur d'onde de **524 nm** (longueur d'onde maximale).

## Matériels et méthodes

### III.4.2. Courbe d'étalonnage

Des solutions filles sont préparées par pipetage des volumes de : **1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 mL** de  $\text{KMnO}_4$  (**50ppm**). On verse les volumes dans des fioles de 10 ml en complétant avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, et les absorbances sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde de **524 nm**.

### IV. Préparation de la solution de l'adsorbat : permanganate de potassium

Les solutions de  $\text{KMnO}_4$  ont été préparées quotidiennement. Dans la partie, étude de l'effet de certains paramètres sur l'élimination de  $\text{KMnO}_4$  par adsorption sur CNB et CA, nous avons préparé une solution de  $\text{KMnO}_4$ , 50 ppm, par dissolution de **0,050g** du produit pharmaceutique « permanganate de potassium » dans une fiole de **1L**, puis nous avons complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Dans le cas de l'étude de la cinétique, nous avons préparé **04** solutions de  $\text{KMnO}_4$ , **50, 100, 200 et 400 ppm** en mettant **0.0125, 0.025, 0.050 et 0.1g** dans **250 mL** de solutions respectivement. Pour l'étude des isothermes, nous avons préparé **1L** d'une solution mère de **500 ppm**, ensuite, des solutions filles sont préparées par dilution de cette solution mère (figure II.8).



**Figure II.8 : Solution de permanganate de potassium.**

#### **IV.1. Etude de l'adsorption**

Afin d'optimiser les conditions en faveur d'une meilleure adsorption de permanganate de potassium, plusieurs essais ont été faits pour étudier l'effet de certains paramètres sur le rendement de l'élimination, à titre d'exemple: l'effet de la masse de l'adsorbant, l'effet du pH,

## Matériels et méthodes

l'effet de la vitesse d'agitation et l'effet de la température, et l'effet de la concentration du sel NaCl en solution aqueuse.

Le tableau II.3 résume les conditions des études réalisées.

A la fin des études, on prélève un volume de **10 mL** de chaque solution qui va être centrifugé pendant **10 min** à **3000 rpm**. Ensuite, on mesure l'absorbance par un spectrophotomètre UV-visible (figure II.9).

**Tableau II.3 : Conditions opératoires de l'étude des paramètres influençant l'adsorption.**

L' adsorbant utilisé	Conditions opératoires	Etude de l'adsorption				
		<u>Effet de la masse d'adsorbant (g)</u>	<u>Effet du pH</u>	<u>Effet de la vitesse d'agitation (rpm)</u>	<u>Effet de la température (°C)</u>	<u>Effet de la concentration du sel (mol/L)</u>
Coquille de noix brute CNB et traitée chimiquement CA	<p><math>C_0 = 50</math> ppm</p> <p><math>V = 50</math> ml</p> <p><b>Temps de contact</b> = 2h</p> <p><b>Masse adsorbant :</b> 0.1g adsorbant brut 0.05g charbon actif</p> <p><math>V_{\text{agitation}} = 150</math> rpm</p> <p><b>Longueur d'onde</b> = 524nm</p> <p><b>Température ambiante</b> : entre 14.9 et 25.9°C</p>	<p><b>Adsorbant brut:</b> 0.01, 0.05, 0.1, 0.250, 0.50, 0.75, 1</p> <p><b>Charbon actif:</b> 0.001, 0.005, 0.01, 0.0250, 0.050, 0.075, 0.10, 0.25, 0.5</p>	1, 3, 5, 7, 9, 11	0, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500	10, 20, 30, 40, 50, 60	0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1



**Figure II.9 : Schéma des étapes de l'étude d'adsorption du  $\text{KMnO}_4$ .**

Le calcul du rendement d'adsorption  $R_{ads}$  du produit pharmaceutique  $\text{KMnO}_4$  au moment  $t$ , se fait par la formule suivante :

$$R_{ads} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Avec :  $C_0$  et  $A_0$  : sont respectivement la concentration et l'absorbance à  $t=0$  ;

$C_t$  et  $A_t$  : sont respectivement la concentration et l'absorbance à l'instant  $t$ .

La quantité adsorbée  $Q_t$  du  $\text{KMnO}_4$  au moment  $t$ , a été exprimée par la relation qui suit :

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times V/m \quad (\text{II.3})$$

Avec :  $C_0$  et  $C_t$  sont respectivement la concentration initiale et à l'instant  $t$  en  $\text{mg/L}$  ;

$V$  : le volume de la solution en L ;

$m$  : la masse de l'adsorbant en g.

### IV.2. Etude de la cinétique d'adsorption

En utilisant un appareil « vibreur électrique » , les études d'adsorption sont réalisées dans des erlenmeyers de 250 mL en prenant **240 mL** de solution de permanganate de potassium à différentes concentrations : **50, 100, 200, et 400 mg/L** , puis en ajoutant **0.48 g** d'adsorbant brut, les solutions sont mises sous agitation de **150 rpm** pendant **3h**. Des volumes de 10 mL sont prélevés à des temps bien définis, puis centrifugés et parfois dilués par un facteur de dilution égal à 2 ou 5 pour mesurer l'absorbance. La même opération est répétée pour **0.024g** de charbon actif.

## Références chapitre II

[1]

[https://www.passeportsante.net/fr/Nutrition/EncyclopedieAliments/Fiche.aspx?doc=noisette\\_nu](https://www.passeportsante.net/fr/Nutrition/EncyclopedieAliments/Fiche.aspx?doc=noisette_nu).

[2] E.Z.H.e. al., Ethanol production from hazelnut shells through enzymatic saccharification and fermentation by low-temperature alkali pretreatment, (2017).

[3] N.K.e. al., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, (2001).

[4] F. Ferrero, Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust, (2007).

[5] C. Khaldi, S. Boudjelil, T. Balaid, Elimination du chrome en milieu aqueux par adsorption sur des matériaux naturels, université A/Mira Bejaia, 2020.

[6] بوطالبي, ع. الحكيم, الساكر, ع. الفتح, Préparation de charbon actif à base de Résidus agricole et leur application à l'élimination des colorants, (2018).

[7] K. Gouasmia, R. Soltani, Etude de la conversion de la biomasse Zizphus jujuba en charbon actif par activation chimique, Université Larbi Tébessi-Tébessa, 2022.

[8] B.A. Kerzabi Y., and Merghache S.\*, Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution by adsorption onto raw and modified carobs (*Ceratonia siliqua* L.) (2022).

[9] S. Suib, Revue des développements récents des matériaux mésoporeux, (2017).

[10] E.D. PNE Diagboya Matériaux mésoporeux à base de silice; nouveaux adsorbants de conception pour l'élimination des polluants aqueux et le traitement de l'eau, (2018).

[11] P.e. al, (2008).

[12] O. mondiale de la Santé, Instruments internationaux sur l'utilisation des antimicrobiens dans les secteurs de la santé humaine, des animaux et des plantes, (2020).

[13] M.K. M. C. Stuart, et S. R. Hill, WHO Model Formulary 2008, pp. 295-300, Organisation mondiale de la santé, Genève, Suisse, (2009).

[14] R.K. Verma, R. Kapoor, S.K. Gupta, R.R. Chaudhari, An efficient technique for removal of  $K^+$  and  $MnO_4^-$  ions through adsorption in aqueous solution by using activated charcoal, Pharm. Chem. J., 1 (2014) 20-25.

- [15] P.B. Fayad, A. Zamyadi, R. Broseus, M. Prévost, S. Sauvé, Degradation of progestagens by oxidation with potassium permanganate in wastewater effluents, *Chemistry Central Journal*, 7 (2013) 1-11.
- [16] Z. Abdeen, S. Mohammad, M. Mahmoud, Adsorption of Mn (II) ion on polyvinyl alcohol/chitosan dry blending from aqueous solution, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 3 (2015) 1-9.
- [17] T. Bouthaina, M. Sara, Valorisation des grains du café vert et transformation en charbon actif, Université laarbi tebessi tebessa, 2021.

# CHAPITRE III :

## Résultats et discussion

---

### INTRODUCTION

Dans le présent chapitre, nous allons présenter tous les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur interprétations concernant l'adsorption du permanganate de potassium en solution aqueuse sur les deux biomatériaux, puis voir l'influence de certains paramètres sur le phénomène d'adsorption, la cinétique, les isothermes et les paramètres thermodynamiques de l'adsorption y sont également mentionnées et discutées. L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité des deux adsorbants préparés (brut et charbon actif).

### I. Préparation et caractérisation des biomatériaux

#### **I.1. Analyse granulométrique**

En premier lieu, nous avons fait une étude de la granulométrie, qui est une opération consistant à faire une répartition des différents grains de l'adsorbant brut, sur des tamis de différentes tailles, tel présenté sur le tableau suivant :

**Tableau III.1 : Masses obtenues lors de l'analyse granulométrique.**

<b>Tamis (mm)</b>	<u>Mélange</u>	<u>0.5</u>	<u>0.2</u>	<u>0.1</u>	<u>&lt; 0.1</u>
<b>Masse (g)</b>	29.2080	18.2153	6.2669	1.6749	3.0511
<b>Rendement (%)</b>	/	62.4	21.5	5.7	10.4

D'après le tableau mentionné ci-dessus, on remarque que les rendements le plus et le moins élevé sont ceux des fractions 0.5 et 0.1 avec des valeurs égales à 62.4% et 5.7% respectivement.

#### **I.2. Charbon actif**

Le tableau mentionné ci-dessous affirme la masse prise pour la préparation du charbon actif à partir de la coquille de noisette brute (mélange), ainsi que son rendement :

## Résultats et discussions

**Tableau III.2 : Masses obtenues lors de la préparation du charbon actif.**

<b>Conditions opératoires</b>  <b>-Temps imprégnation = 43H</b>  <b>-Temps carbonisation = 1H</b> <b>-Température carbonisation = 500°C</b>  <b>-pH eau distillée = 5.2</b>  <b>-Temps séchage à l'étuve = 1H</b> <b>-Température séchage à l'étuve = 105°C</b>	<b>Masse adsorbant brut</b> (g)	82
	<b>Masse adsorbant brut</b> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (g)	95.7362
	<b>Masse charbon actif</b> après carbonisation (g)	93.5831
	<b>Masse charbon actif</b> après lavage à l'eau distillée avant séchage (g)	101.3244
	<b>Masse charbon actif</b> finale après séchage (g)	38.6192
	<b>Rendement (%)</b>	47.1

Les résultats obtenus montrent que le rendement obtenu est de moins de 50%, ce qui veut dire que la masse du charbon actif produite a diminué de presque 2 fois après carbonisation.

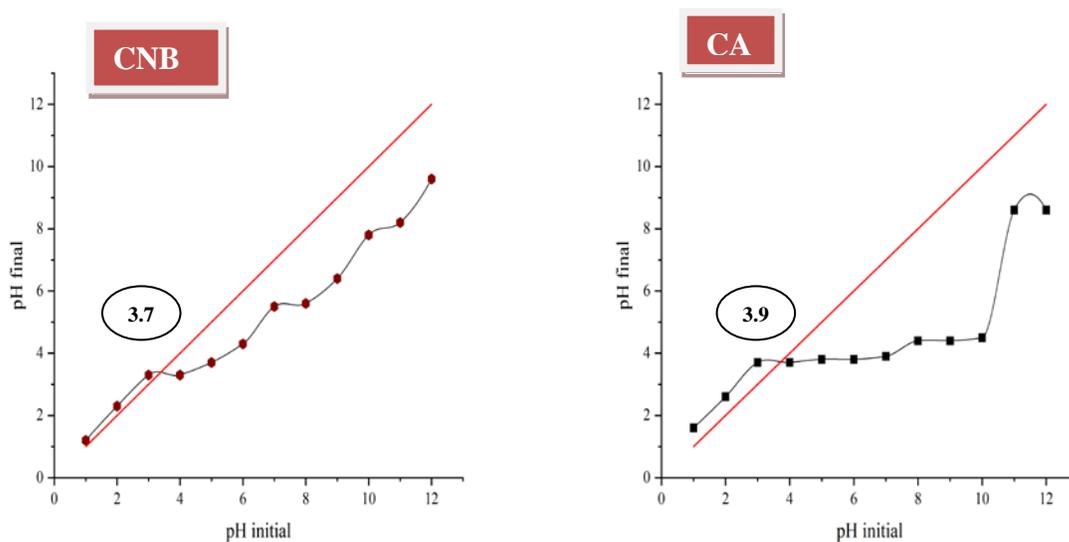
Théoriquement, cela peut être expliqué par deux choses :

- ✓ Plus le temps est long, plus la biomasse se décompose et plus les substances volatiles sont libérées, entraînant la formation d'une petite quantité de charbon actif [1].
- ✓ Lorsque la température de carbonisation est élevée, la biomasse se dégrade [2] : un phénomène qui conduit à une libération d'une grande quantité de substances volatiles, résultant en une petite quantité de charbon actif.

### I.3. Caractérisation

#### I.3.1. Détermination de pH de Point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) :

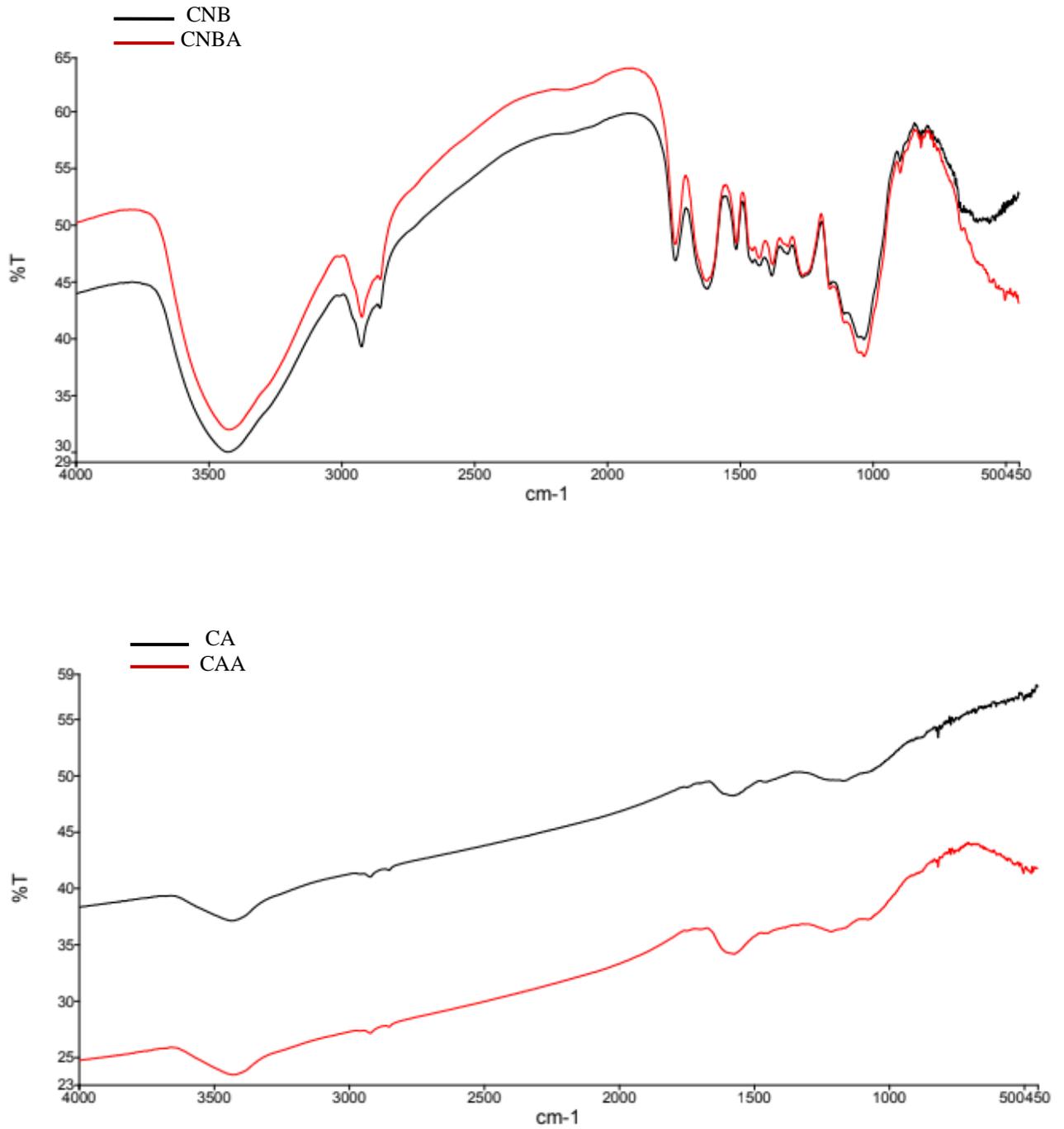
Le point isoélectrique est essentiel dans le processus d'adsorption. Les résultats obtenus pour la détermination du  $pH_{PZC}$  sont tracés sous la forme de  $pH_f$  en fonction du  $pH_i$  selon la figure III.1, et l'intersection de la courbe  $pH_f = f(pH_i)$  avec la droite  $y=x$ , nous permet de déduire la valeur du point de charge nulle, étant égale à **3.7** et **3.9** dans chacun des cas de l'adsorbant brut et du charbon actif respectivement, au-delà de cette valeur, la surface d'adsorbant activé est déprotonée par la présence des  $OH^-$  et l'adsorbant sera attracteur au composé chargé positivement ; et inversement.



**Figure III.1 : Détermination du pH de point zéro charge pour l'adsorbant brut (CNB) et le charbon actif (CA).**

#### I.3.2. Analyse par spectroscopie FT-IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'analyser les fonctions présentes dans notre matériau à travers des vibrations caractéristiques des liaisons détectées. Elle a été faite au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement sur un appareil spectrophotomètre Perkin Elmer. Les spectres obtenus sont présentés dans la figure III.2 :



**Figure III.2 : Spectres FT-IR de la coquille de noix brute avant et après adsorption (CNB, CNBA) et du charbon actif avant et après adsorption (CA, CAA).**

De cette figure, on observe [3, 4]:

a) CNB et CNBA :

- ✓ Une bande à  $3431.95 \text{ cm}^{-1}$  (forte) : due à l'étirement de la vibration de la liaison **O-H** et suppose la présence de groupes hydroxyles (-OH) dans la cellulose, la lignine et les molécules d'eau. Cette bande s'est déplacée à  $3427.09 \text{ cm}^{-1}$  après l'adsorption du  $\text{KMnO}_4$ , ce qui prouve que les groupes -OH jouent un rôle important dans l'adsorption de notre produit pharmaceutique.
- ✓ Une bande à  $2926.75 \text{ cm}^{-1}$  (faible) : due aux vibrations d'élongation de **-CH**, qui sont devenues moins fines après l'adsorption à  $2925.30 \text{ cm}^{-1}$ .
- ✓ Deux bandes à  $1743.76$  et  $1625.80 \text{ cm}^{-1}$  (moyennes) : attribuées à la vibration de flexion de **C=C**, qui sont passées à  $1744.02$  et  $1624.63 \text{ cm}^{-1}$  après adsorption.
- ✓ Une bande à  $1514 \text{ cm}^{-1}$  (moyenne) avant et après l'adsorption : peut être attribuée à la vibration squelettique **C=C** dans les anneaux aromatiques à la surface de l'adsorbant.
- ✓ Deux bandes à  $1380.28 \text{ cm}^{-1}$  et  $1266.63 \text{ cm}^{-1}$  (moyennes) avant et après l'adsorption : correspondent à la vibration de déformation de la liaison **C-H** du groupement  $\text{CH}_2$  des lipides et  $\text{CH}_3$  des protéines.
- ✓ Une bande à  $1034.38$  et à  $1032.89 \text{ cm}^{-1}$  (fortes) avant et après l'adsorption respectivement : correspondent aux bandes **O-H** et à l'étirement **C-OH** des groupes phénoliques et confirment les structures de lignine et cellulose de l'adsorbant.
- ✓ Une bande à  $818 \text{ cm}^{-1}$  (moyenne) avant et après l'adsorption : indique la présence des dérivés C-H dans les anneaux aromatiques
- ✓ Une bande à  $560.20 \text{ cm}^{-1}$  (moyenne) : correspond à la déformation des liaisons : **-NH** des amines I des protéines ; des **=C-H** et des **C-H**. Cette bande est passée à  $502.05 \text{ cm}^{-1}$  après l'adsorption.

b) CA et CAA :

L'observation des bandes de faible intensité à  $3438.87$  et à  $1575.30 \text{ cm}^{-1}$ , montrent que l'utilisation de l'acide phosphorique et l'effet thermique jouent un rôle important dans l'élimination des composés inorganiques, et le fait que les spectres de la coquille de noisette activée avant et après adsorption (CA et CAA) sont presque identiques, peut s'expliquer par un phénomène d'interférence [3, 5].

### I.3.3. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) :

La caractérisation structurale de la coquille de noix brute et activée chimiquement a été réalisée par l'analyse de diffraction des rayons X (DRX), sur un appareil (MiniFlex 300/600), dans une plage  $2\theta$  de 0 à  $50^\circ$ . Le diffractogramme suivant représente le résultat des analyses de l'adsorbant effectuées avant et après l'adsorption (figures III.3 et III.4) :

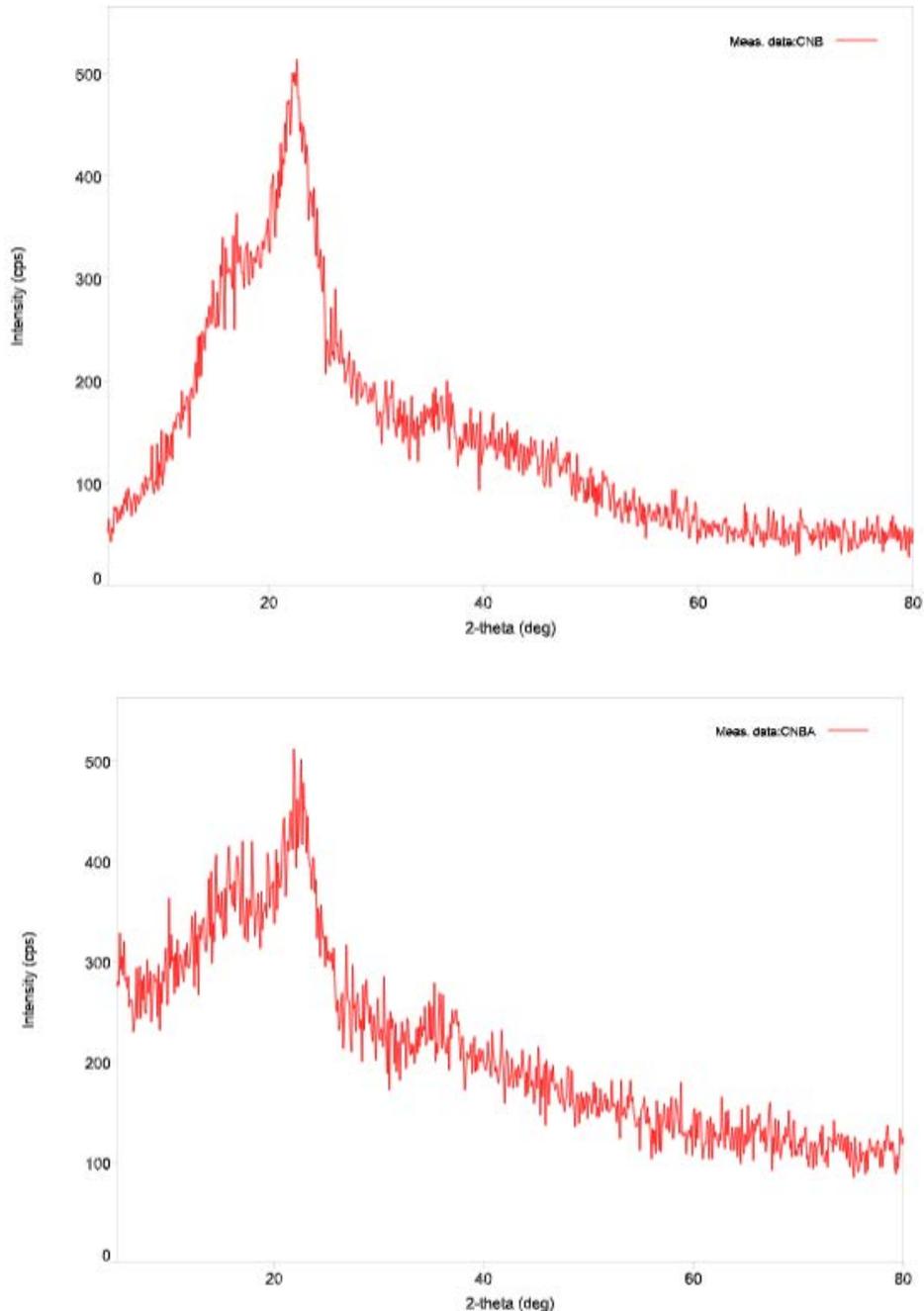
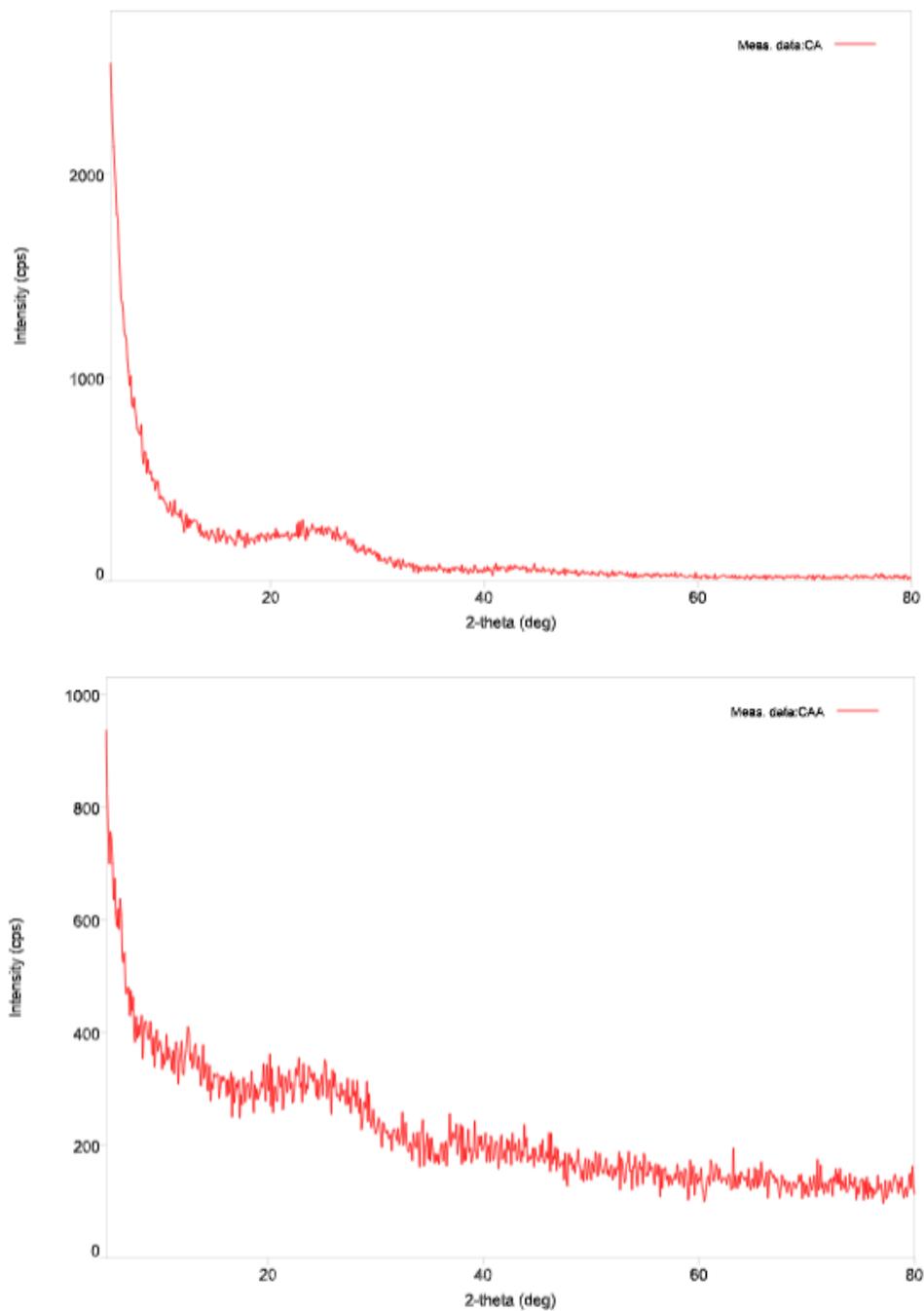


Figure III.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre de CNB et CNBA. 47



**Figure III.4 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre de CA et CAA.**

### a) CNB et CNBA :

Le diffractogramme de CNB et CNBA présente une variété de pics, dont trois d'intensité convenable au  $2\theta$  :  $20.9^\circ$  ;  $24.9^\circ$  et  $31.25^\circ$ , qui peut être attribué aux éléments végétaux caractéristiques de la coquille de noisette : cellulose, lipides et différents minéraux présents dans notre produit [6].

### b) CA et CAA :

Ces pics ont été remplacés sur le diffractogramme du CA avant adsorption par deux pics caractéristiques : un pic large à  $2\theta = 23^\circ+$ , et un pic à  $2\theta = 41.1^\circ$ , cela montre que l'activation chimique joue un rôle important. L'absence de pic intense qui révèle une structure généralement amorphe, ce qui est une propriété favorable pour les adsorbants bien définis [7].

Alors, cela indique que la nature cristalline de la coquille de noisette a été modifiée après le traitement d'activation et de carbonisation qui transforme cette dernière en charbon [4].

## II. Préparation et caractérisation de l'adsorbat

### II.1. Spectre de l'adsorbant

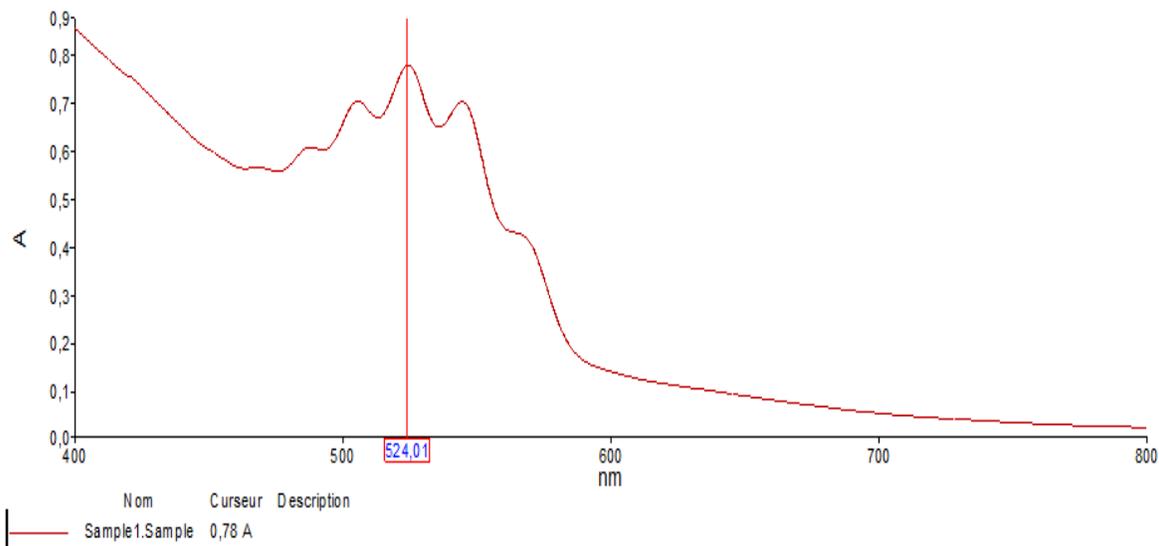


Figure III.5 : Détermination de la longueur d'onde maximale de  $\text{KMnO}_4$ .

## Résultats et discussions

Le spectre d'absorption UV-visible du produit pharmaceutique  $\text{KMnO}_4$  a été obtenu par un balayage entre 200 et 800 nm sur un spectrophotomètre UV-visible (7300 JENWAY), par lequel on a pu déterminer la longueur d'onde maximale étant égale à **524.01** nm, avec une absorbance correspondante à **0.78** (figure III.5).

### II.2. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du  $\text{KMnO}_4$  a été obtenue par dilution successive d'une solution mère de concentration **50 ppm** (Figure III.6), et permet de calculer les différentes concentrations inconnues lors des études d'adsorption.

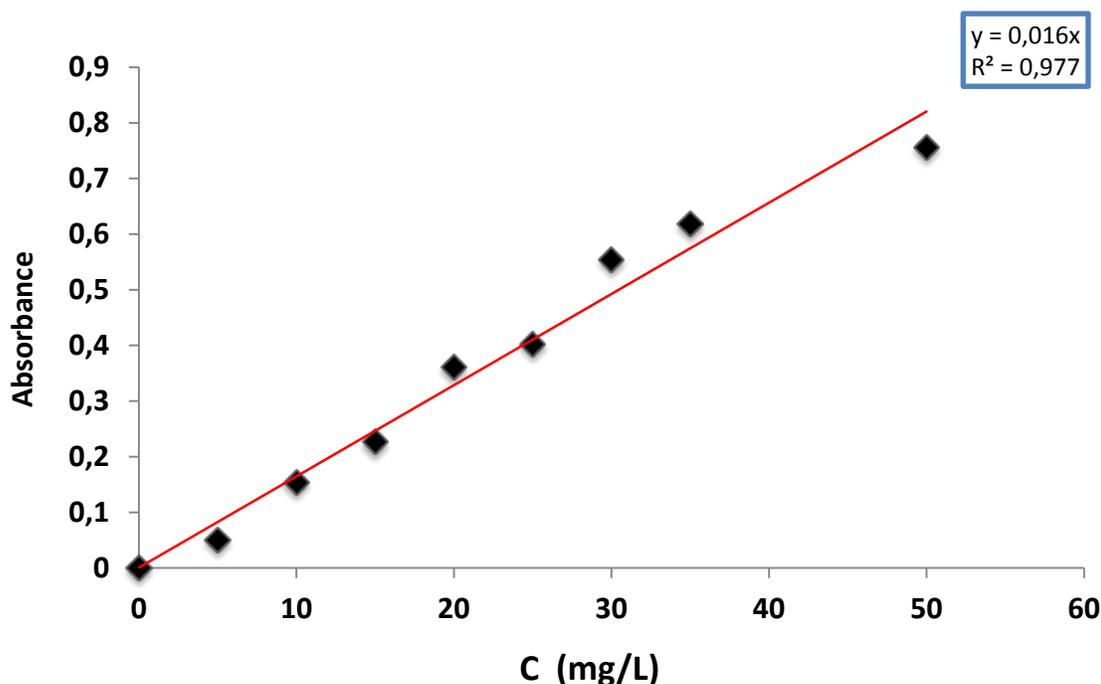


Figure III.6 : Courbe d'étalonnage de permanganate de potassium.

La courbe d'étalonnage obtenue est une droite qui passe par l'origine ayant un coefficient de corrélation égal à 0.977, ce qui montre que la loi de Beer Lambert est vérifiée.

### III. Etudes préliminaires sur l'adsorption du $\text{KMnO}_4$ sur la coquille de noix de galle (CNB) et le charbon actif (CA)

Des expériences préliminaires d'adsorption ont été menées pour déterminer les conditions optimales d'élimination du  $\text{KMnO}_4$  par adsorption sur la coquille de noix de galle brute et activée par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et la carbonisation. Tous les effets des paramètres choisis lors de ces études ont été réalisés avec les deux adsorbants préparés en prenant : **0.1g** de poudre de coquille de noix de galle brute (CNB), et **0.05g** de charbon actif (CA).

Dans ce qui suit, tous les résultats expérimentaux sont rapportés et discutés.

#### III.1. Effet de la granulométrie

Sur des tamis de **0.5**, **0.2** et **0.1**, l'adsorbant CNB est tamisé pour la première étude, en prenant la masse de **0.1g** de chaque fraction et en gardant les mêmes conditions opératoires, et les résultats sont mentionnés dans la figure suivante :

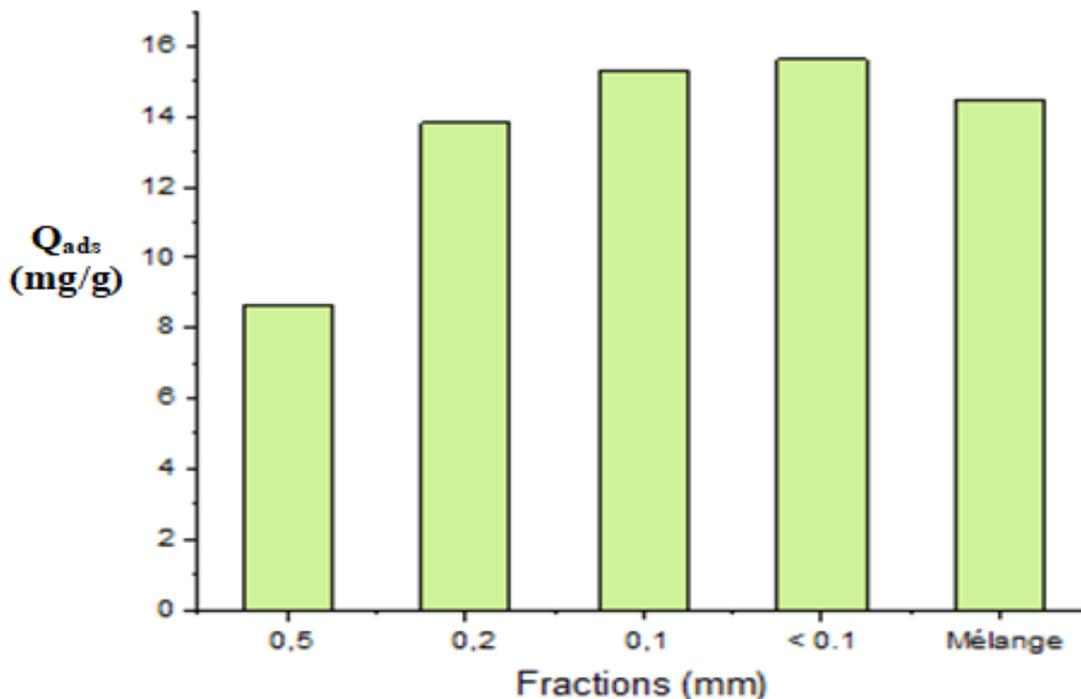


Figure III.7 : Influence de la taille des grains sur la quantité du  $\text{KMnO}_4$  adsorbée.

## Résultats et discussions

Les résultats de cette étude dont le principe a été expliqué dans la première partie de ce chapitre, nous font clairement remarquer que les meilleures quantités adsorbées sont celles des fractions 0.1 et < 0.1 avec des valeurs successives de 15.325 mg/g ( $R_{ads} = 61.3\%$ ) et 15.625 mg/g ( $R_{ads} = 62.5\%$ ), cela s'explique par les raisons suivantes [8] :

- ✓ Les particules plus petites ont une plus grande surface externe disponible pour l'adsorption que les particules plus grandes.
- ✓ Les particules plus petites se déplacent plus rapidement dans la solution que les particules plus grandes.

### III.2. Effet de la masse d'adsorbant :

La dose d'adsorbant est un paramètre important dans les études d'adsorption car elle détermine la capacité de l'adsorbant pour une concentration donnée de solution de  $KMnO_4$ . L'effet de la dose d'adsorbant sur la quantité adsorbée du produit pharmaceutique sur CNB et CA est illustré dans la figure montrée ci-dessous, et a été étudié dans l'intervalle **0.1-1g** et **0.005-0.5 g** de CNB et CA, respectivement dans **50 mL** de solution de  $KMnO_4$  pour les mêmes conditions opératoires et en gardant les autres paramètres constants.

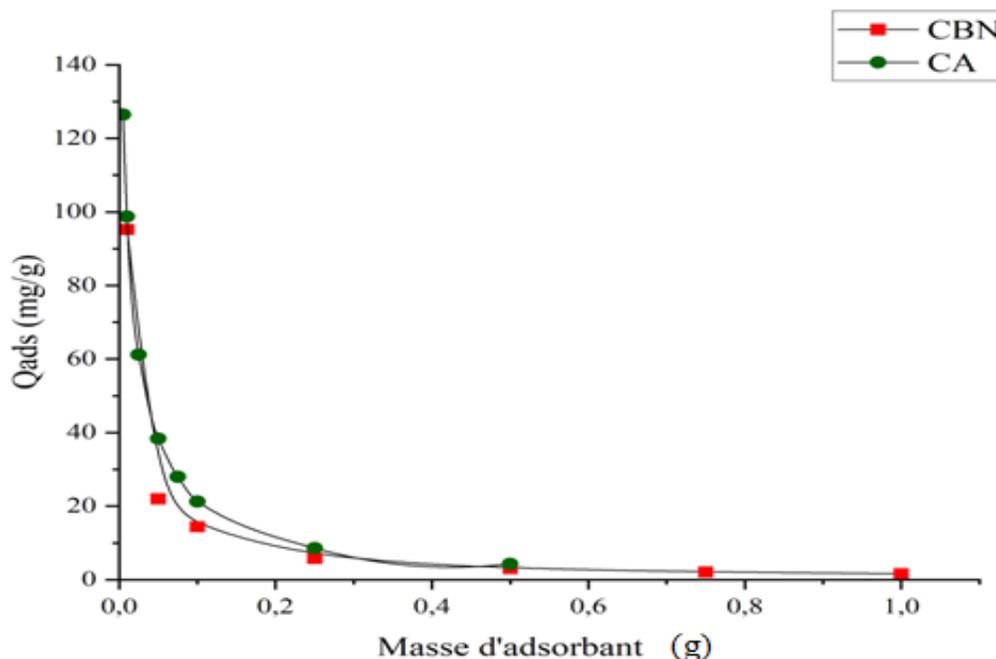


Figure III.8 : Variation de la quantité adsorbée du  $KMnO_4$  en fonction de la masse des adsorbants CNB et CA.

Comme le montre la figure III.8, la quantité de  $\text{KMnO}_4$  adsorbée sur le CNB et le CA a diminué de 95.25 à 1.613 mg/g ( $R_{\text{ads}}$  varie de 38.1 à 64.5%) et de 126.5 à 4.325 mg/g ( $R_{\text{ads}}$  varie de 25.3 à 86.5%) respectivement avec l'augmentation de la dose d'adsorbant. Cela peut être dû à deux facteurs :

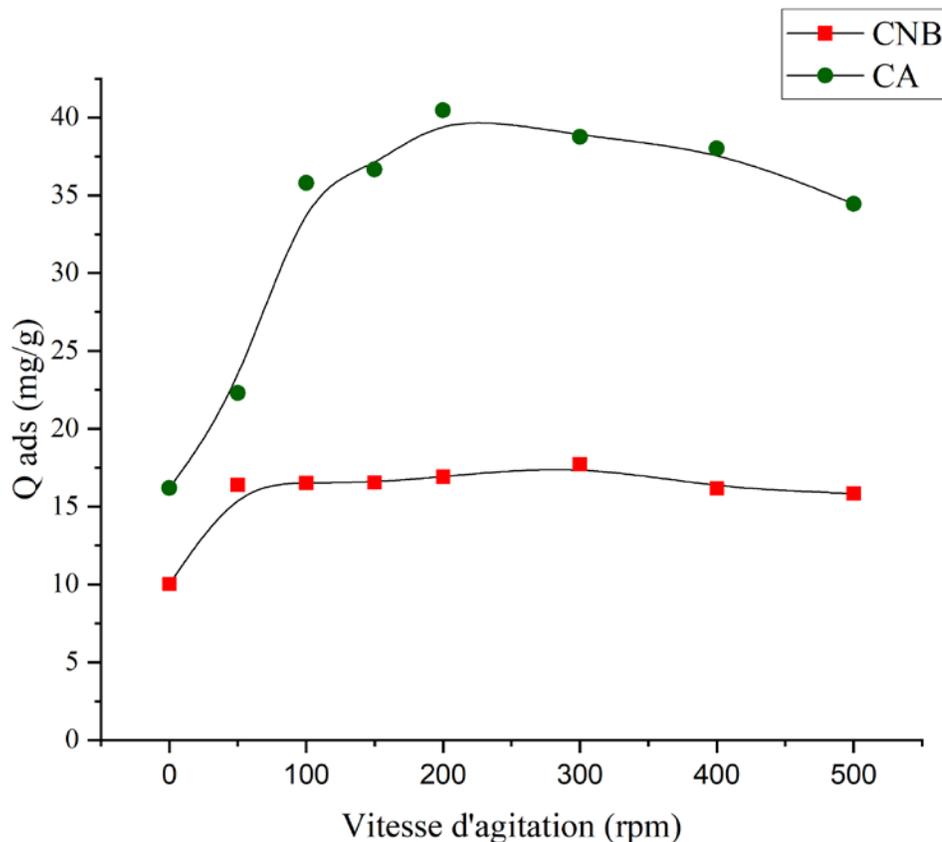
- ✓ Premièrement, l'augmentation de la masse d'adsorbant à une concentration et un volume de  $\text{KMnO}_4$  fixes entraînera une unsaturation des sites d'adsorption au cours du processus d'adsorption.
- ✓ Deuxièmement, la réduction de la capacité d'adsorption peut également être due à l'agrégation des particules, résultant d'une masse d'adsorbant élevée. Cette agrégation entraînerait une diminution de la surface totale de l'adsorbant et une augmentation de la longueur du chemin de diffusion [9].

Il est évident que la dose optimale pour l'adsorption est aux alentours de 0.5 g pour le CNB et le CA, au-delà de ces valeurs, une performance d'adsorption relativement constante a été observée. L'élimination du produit pharmaceutique  $\text{KMnO}_4$  par le charbon CA était plus élevée que par la matière première CNB en raison de la carbonisation de l'adsorbant qui offrait plus de pores à la surface du charbon que les coquilles de noisettes non traitées. Pour les autres essais d'adsorption, nous avons pris 0.1 g de CNB et 0.05 g de CA.

### III.3. Effet de la vitesse d'agitation :

L'agitation est un paramètre important dans les phénomènes d'adsorption, car elle influence la distribution du soluté dans la solution et la formation du film limite externe. En général, le taux d'adsorption des produits pharmaceutiques est influencé par la vitesse d'agitation.

Pour les mêmes conditions opératoires, nous avons testé une gamme de vitesses situées entre **50 et 500 tr/min** pour déterminer la vitesse d'agitation optimale, dont les résultats sont rapportés dans la figure qui suit :



**Figure III.9 : Variation de la quantité adsorbée du  $KMnO_4$  en fonction de la vitesse d'agitation.**

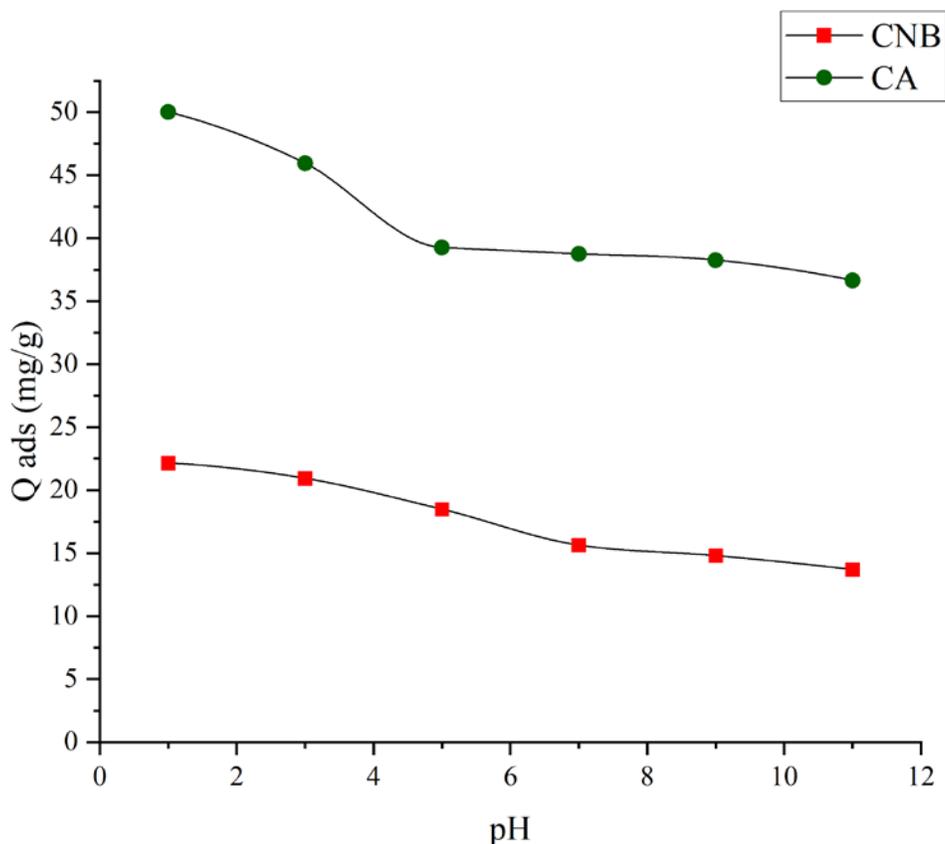
La vitesse d'agitation optimale pour l'élimination du  $KMnO_4$  s'est avérée être de 300 tr/min pour le CNB et de 200 tr/min pour le CA, avec des quantités adsorbées de 17.725 mg/g ( $R_{ads}=70.9\%$ ) et 40.45 mg/g ( $R_{ads}=80.9\%$ ) respectivement. En effet, à une vitesse d'agitation très lente, l'adsorbant s'accumule au fond, ce qui réduit la surface de contact de l'adsorbant avec l'adsorbat. De plus, à une vitesse très élevée, les forces centrifuges agissent, ce qui entraîne la désorption de l'adsorbat [10].

### III.4. Effet du pH

Le pH de la solution joue un rôle important dans l'ensemble du processus d'adsorption, en affectant notamment la capacité d'adsorption de l'adsorbant. L'ion hydrogène et l'ion hydroxyle sont adsorbés assez facilement, par conséquent l'adsorption d'autres ions peut être affectée par le pH de la solution.

## Résultats et discussions

L'effet du pH sur l'adsorption de  $\text{KMnO}_4$ , a été étudié sur une gamme de pH dont les valeurs sont : **1, 3, 5, 7, 9 et 11**. Le pH a été ajusté en utilisant des solutions d'acide chlorhydrique HCl ou de la soude NaOH dont nous avons expliqué le mode opératoire dans le chapitre précédent. L'étude a été faite pour les mêmes conditions opératoires et en gardant les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.10.



**Figure III.10 : Influence du pH sur la quantité adsorbée du  $\text{KMnO}_4$ .**

Comme le montre cette figure, le pH affecte de manière significative la quantité adsorbée pour les deux adsorbants CNB et CA. Lorsque le pH de la solution de  $\text{KMnO}_4$  passe de 1 à 7, la quantité adsorbée sur le CNB passe de 22.15 mg/g ( $R_{\text{ads}} = 88.6\%$ ) à 15.626 mg/g ( $R_{\text{ads}} = 60.1\%$ ), après cela, il y a une légère diminution de l'adsorption, à pH = 11, la quantité adsorbée est 13.7 mg/g ( $R_{\text{ads}} = 54.8\%$ ). L'évolution observée du pH indique clairement que l'adsorption maximale du  $\text{KMnO}_4$  sur le CNB a lieu à pH = 1.

On a également constaté que la quantité adsorbée sur le CA diminuait de 50 mg/g ( $R_{ads} = 100\%$ ) à 39.25 mg/g ( $R_{ads} = 78.5\%$ ) lorsque le pH de la solution passait de pH = 1 à pH = 5. Lorsque le pH passe de 5 à 11, l'efficacité de l'adsorption diminue légèrement de 39.25 mg/g ( $R_{ads} = 78.5\%$ ) à 36.65 mg/g ( $R_{ads} = 73.3\%$ ). L'adsorption optimale a été trouvée à pH = 1 également.

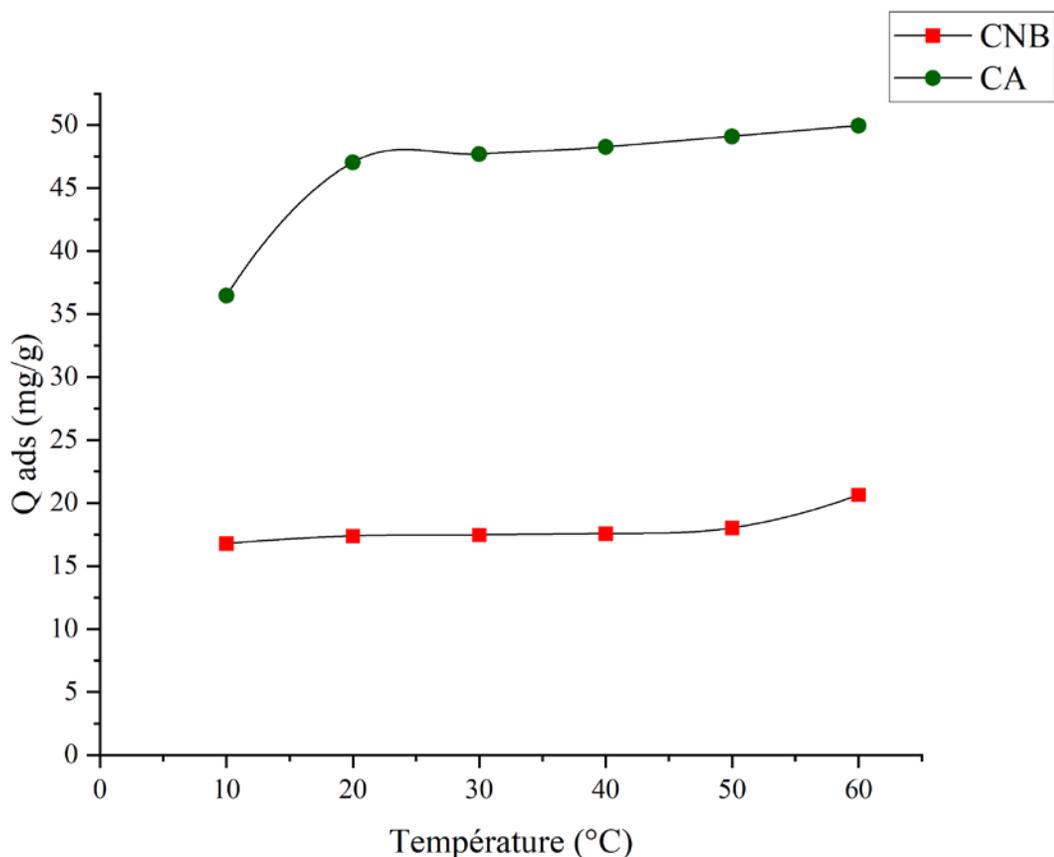
Ces remarques peuvent être expliquées par le fait que :

- ✓ Aux valeurs inférieures du pH, l'anion  $MnO_4^-$  formé en solution aqueuse a une charge négative et celle de l'adsorbant accumule des charges positives en adsorbant les ions  $H^+$ , ce qui augmente l'adsorption des ions du produit pharmaceutique sur la surface de l'adsorbant en raison de l'attraction électrostatique entre les ions  $H^+$  et ceux de  $MnO_4^-$  [11].
- ✓ Lorsque le pH de la solution augmente, le nombre de sites de surface chargés négativement sur l'adsorbant augmente, ce qui peut entraîner une diminution de l'adsorption des molécules de  $KMnO_4$  en raison de la répulsion électrostatique entre les anions  $MnO_4^-$  formés et l'adsorbant [12].

Il est important de noter que le  $pH_{PZC}$  de l'adsorbant est de **3.7** pour le **CNB** et **3.9** pour le **CA**, ce qui signifie que la charge de surface de l'adsorbant est négative au-dessus de ce pH et positive en dessous. Cela peut expliquer la diminution de l'adsorption observée sur les deux adsorbants à des pH supérieurs à environ 5, et qui est parfaitement convenable à ce qui a été mentionné dans la partie **I.3.1** de ce chapitre.

### III.5. Effet de la température

La température joue un rôle clé dans le processus d'adsorption car elle influence la mobilité et la solubilité des molécules du produit pharmaceutique dans la solution aqueuse et les propriétés de surface de l'adsorbant. L'étude de l'effet de la température sur le processus d'adsorption indique si le changement est exothermique ou endothermique, et a été étudié à la concentration de la solution de  $KMnO_4$  égale à **50 mg/L**. Les valeurs de température sont comprises entre **10°C** et **60°C** dans la présente étude. Les résultats sont présentés dans la figure III.11.



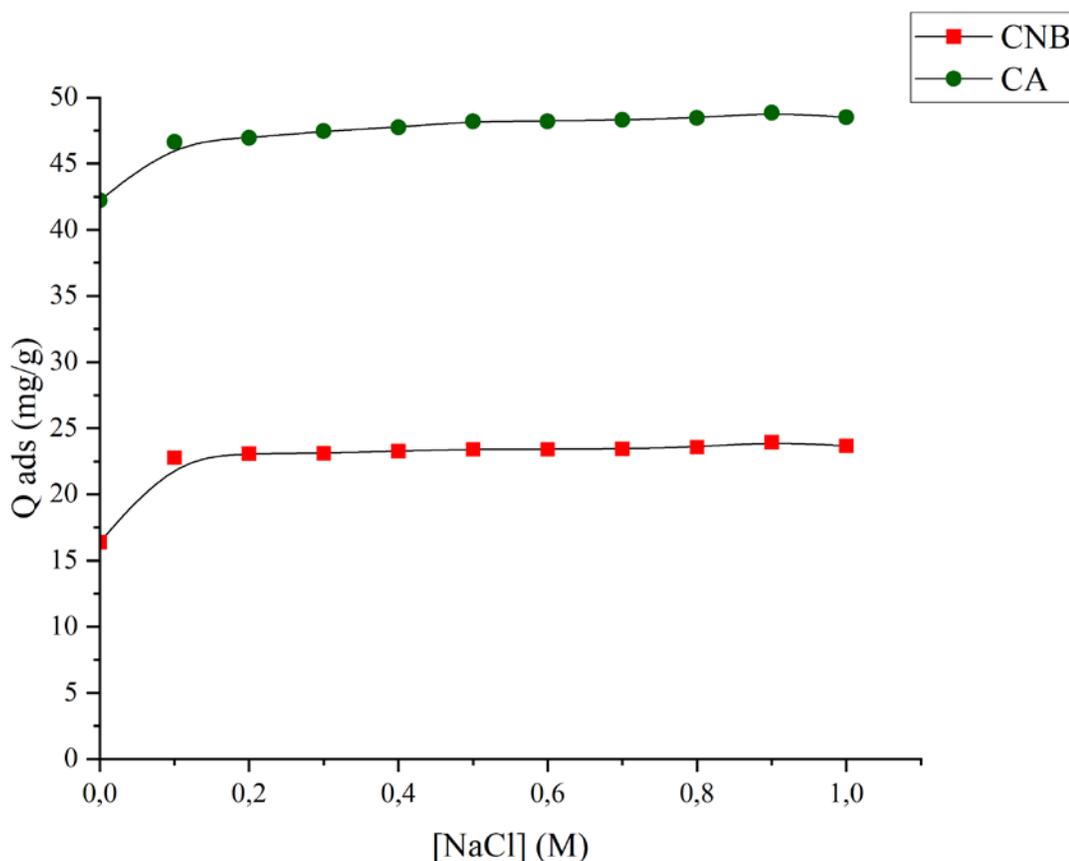
**Figure III.11 : Variation de la quantité adsorbée du  $\text{KMnO}_4$  en fonction de la température.**

En augmentant la température de 10°C à 60°C progressivement, la quantité adsorbée a augmenté de 16.775 mg/g ( $R_{\text{ads}} = 67.1\%$ ) à 20.65 mg/g ( $R_{\text{ads}} = 82.6\%$ ) pour le CNB et de 36.45 mg/g ( $R_{\text{ads}} = 72.9\%$ ) à 49.95 mg/g ( $R_{\text{ads}} = 99.9\%$ ) pour le CA. Ainsi, l'adsorption du  $\text{KMnO}_4$  est un processus endothermique dans la nature. Cela peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la température accroît le taux de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et dans les pores internes des particules d'adsorbant en raison de la réduction de la viscosité de la solution. Cependant, une augmentation de la mobilité des molécules de l'adsorbat facilite leur déplacement vers la surface de l'adsorbant, ce qui entraîne une augmentation de l'efficacité d'élimination à mesure que la température de la solution augmente [13].

### III.6. Effet de la force ionique

Les eaux usées contiennent souvent des sels, il est donc nécessaire d'étudier l'effet de ces derniers sur le phénomène d'adsorption. La force ionique de la solution est l'un des facteurs qui contrôlent les interactions électrostatiques et non électrostatiques entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

L'influence de la force ionique sur l'adsorption de  $\text{KMnO}_4$  sur CNB et CA a été étudiée en utilisant des solutions de NaCl de concentrations allant de **0** à **1 mol/L**, à une concentration constante de la solution du  $\text{KMnO}_4$ , égale à **50 mg/L**. L'effet de la force ionique sur la capacité d'adsorption est illustré dans la figure III.12.



**Figure III.12 : Variation de la quantité adsorbée du  $\text{KMnO}_4$  en fonction de  $[\text{NaCl}]$ .**

Il a été observé que, lorsque la force ionique augmente, la quantité adsorbée passe de 16,4 mg/g ( $R_{\text{ads}} = 65,6\%$ ) à 23,675 mg/g ( $R_{\text{ads}} = 94,7\%$ ) pour le CNB et de 42,432 mg/g ( $R_{\text{ads}} = 84,9\%$ ) à 48,5 mg/g ( $R_{\text{ads}} = 97\%$ ) pour le CA. La quantité adsorbée la plus élevée du

$\text{KMnO}_4$  dans ces conditions, en particulier dans le cas du CA, peut être attribué à l'agrégation des cations de  $\text{KMnO}_4$  induite par l'action des ions de sel, c'est-à-dire que les ions de sel forcent les molécules de  $\text{KMnO}_4$  à s'agréger, augmentant ainsi l'étendue de l'adsorption sur les surfaces CNB et CA. Un certain nombre de forces intermoléculaires ont été suggérées pour expliquer cette agrégation, comme les forces de Van Der Waals par exemple, se produisant entre les molécules du produit pharmaceutique dans la solution, et qui augmentaient lors de l'ajout de sel à la solution de  $\text{KMnO}_4$  [14].

### III.7. Effet du temps de contact et de la concentration initiale

La concentration initiale en produit pharmaceutique et le temps d'équilibre sont parmi les paramètres les plus importants dans la conception de systèmes économiques de traitement des eaux usées. La figure III.13 représente la quantité adsorbée de  $\text{KMnO}_4$  en fonction du temps de contact pour CNB et CA, à différentes concentrations initiales de  $\text{KMnO}_4$  : **50, 100, 200 et 400 mg/L**.

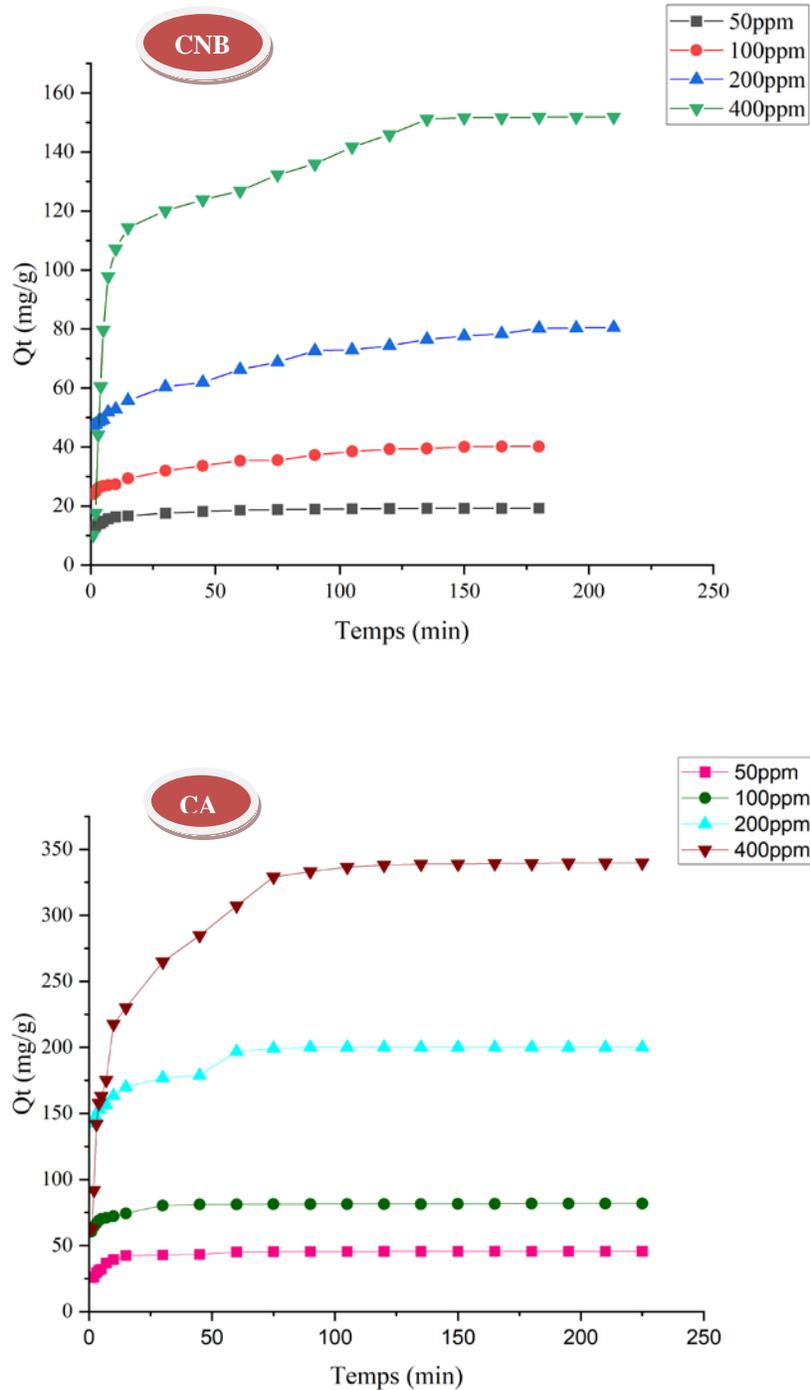


Figure III.13 : Cinétique d'adsorption du  $KMnO_4$  sur CNB et CA.

On observe sur cette figure, que l'adsorption d'abord augmente rapidement pendant les 10 premières minutes quelle que soit la concentration initiale en  $KMnO_4$ , puis lentement jusqu'à environ 60 minutes, et reste quasiment constante à la fin pour les deux adsorbants. L'équilibre a

## Résultats et discussions

---

été atteint pendant 30, 90, 120 et 135 min avec des quantités adsorbées de 17.56 mg/g ( $R_{ads} = 70.2\%$ ), 37.314 mg/g ( $R_{ads} = 74.6\%$ ), 74.344 mg/g ( $R_{ads} = 74.3\%$ ) et 151.117 mg/g ( $R_{ads} = 75.6\%$ ) pour CNB, et 15, 30, 90, et 105 avec des quantités adsorbées de 42.432 mg/g ( $R_{ads} = 84.9\%$ ), 80.368 mg/g ( $R_{ads} = 80.4\%$ ), 200 mg/g ( $R_{ads} = 100\%$ ) et 336.585 mg/g ( $R_{ads} = 84.2\%$ ) pour CA aux concentrations initiales de 50, 100, 200 et 400 ppm respectivement.

Ces remarques peuvent être expliquées par [4, 14, 15] :

- ✓ Un transfert externe de masse de chacun des adsorbants dans la première partie qui est rapide, provoquant l'augmentation rapide du taux d'élimination.
- ✓ Un transfert interne de masse de chacun des adsorbants, associé à une augmentation lente de la quantité adsorbée dans la deuxième partie.
- ✓ Une diffusion dans les sites actifs des pores des adsorbants dans la troisième partie.

On remarque également un saut du taux d'élimination de  $KMnO_4$  entre les concentrations 200 et 400 ppm par CA, on peut expliquer cela par le fait que l'augmentation de la concentration de  $KMnO_4$  dans la solution crée des interactions fortes entre les molécules de ce dernier et les sites actifs de l'adsorbant, ce qui peut entraîner une saturation de la surface spécifique et par conséquent une diminution de l'adsorption. Mais malgré cela, les rendements obtenus par CA sont plus importants que ceux obtenus par CNB. Ceci est probablement dû au fait que CA a une surface spécifique plus élevée que celle de CNB.

### IV. Modélisation de la cinétique

La cinétique d'adsorption définit le meilleur modèle pour décrire les données expérimentales. Dans cette étude, trois modèles cinétiques ont été utilisés en se basant sur les équations **I.2**, **I.5** et **I.6** pour ajuster les données expérimentales de l'adsorption du  $KMnO_4$  sur la coquille de noisette brute CNB et le charbon actif CA, à différentes concentrations initiales de  $KMnO_4$ , à la température ambiante  $T \approx 22^\circ C$  et en utilisant la **vitesse d'agitation = 150 rpm**, la **dose d'adsorbant = 0.1 g** pour CNB et **0.05 g** pour CA. On obtient des résultats à partir desquels on trace des courbes représentées dans les figures suivantes :

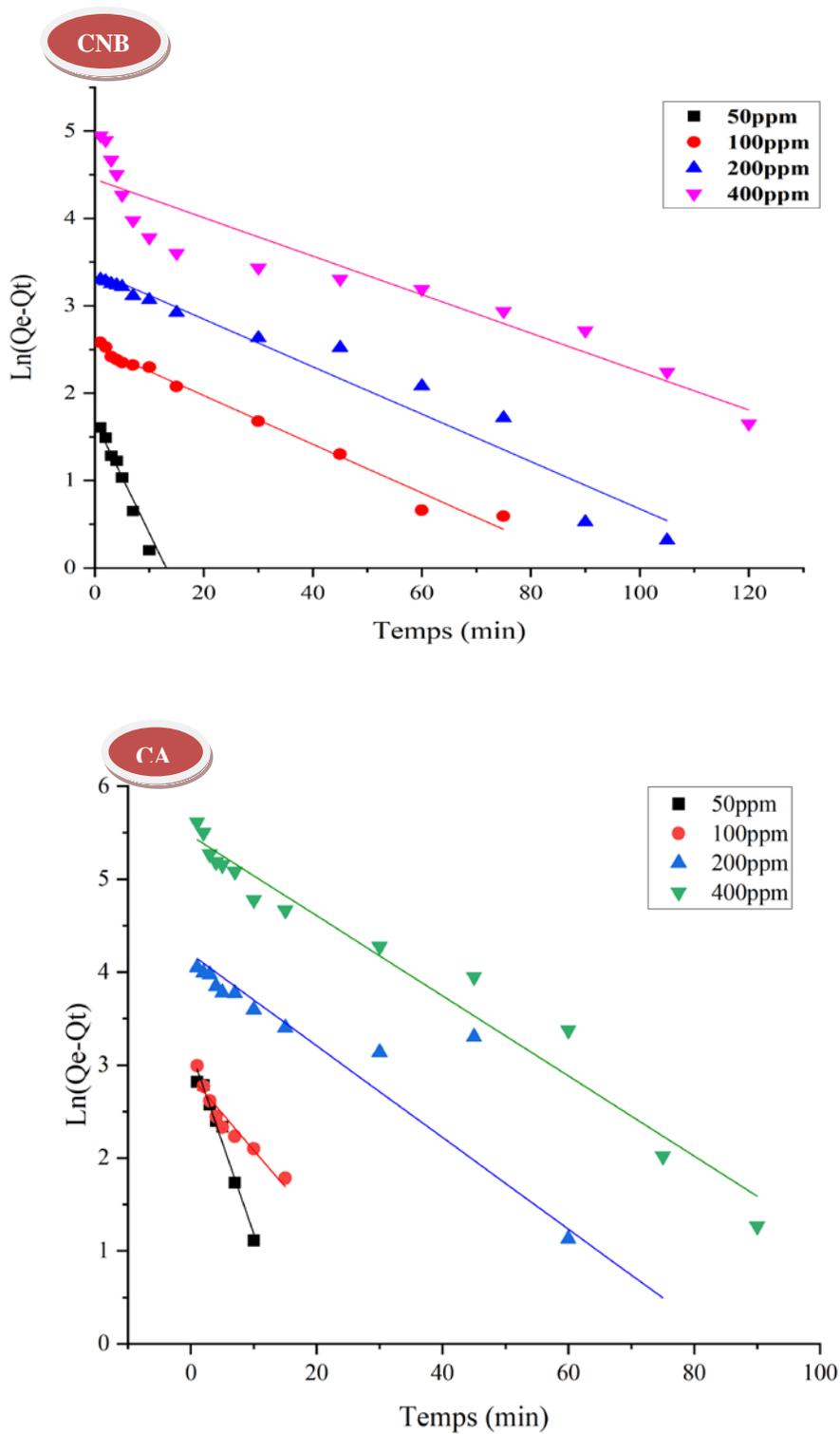


Figure III.14 : Tracés du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du  $\text{KMnO}_4$  sur le CNB et le CA.

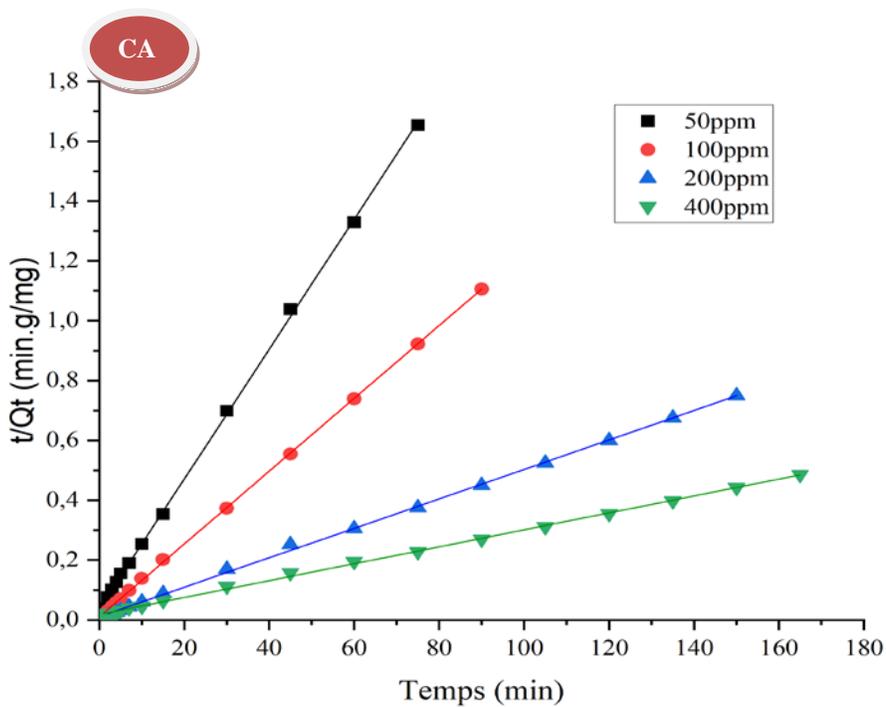
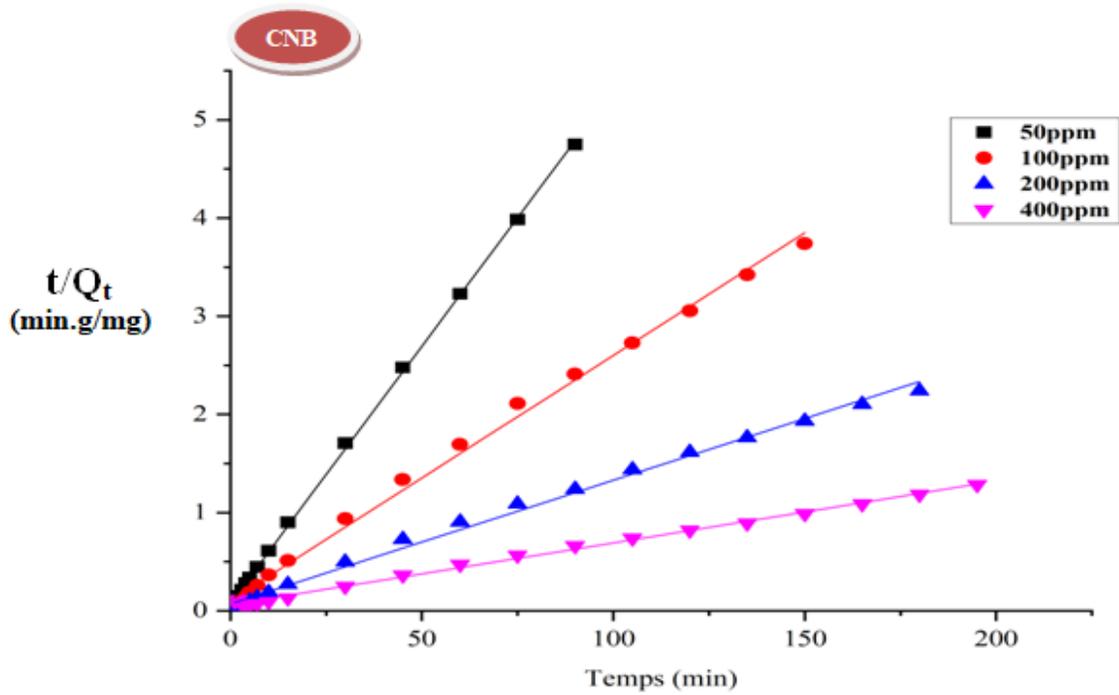


Figure III.15 : Tracés du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour l'adsorption du  $\text{KMnO}_4$  sur le CNB et le CA.

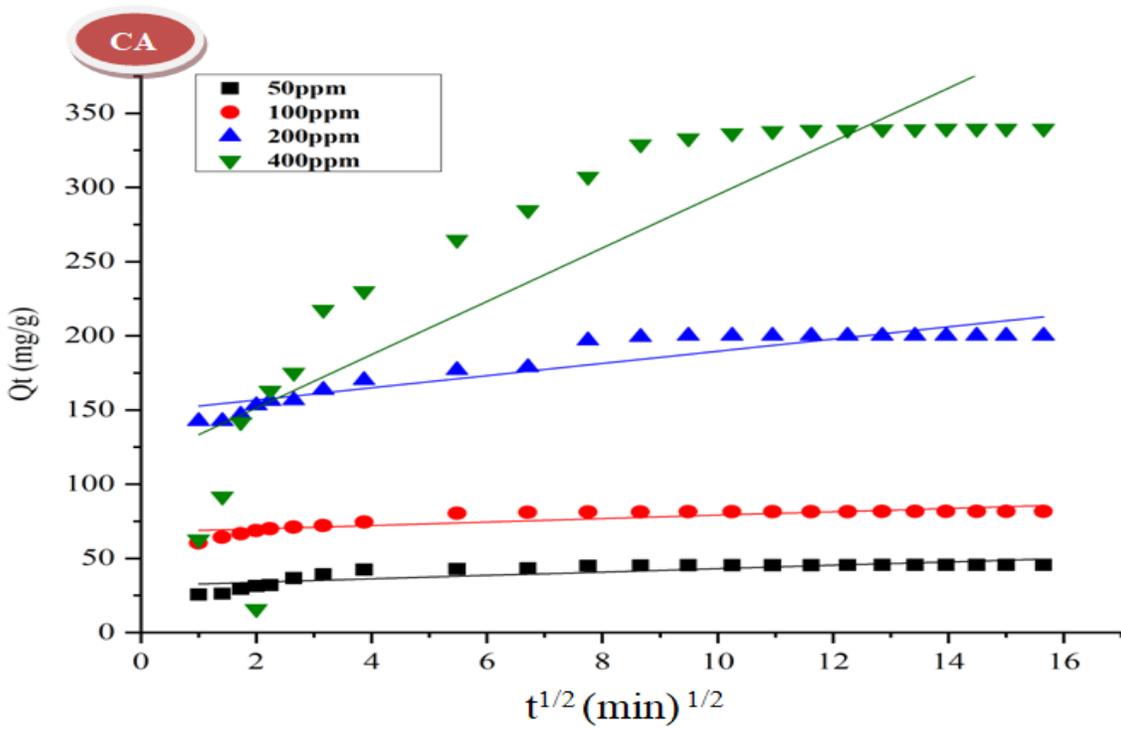
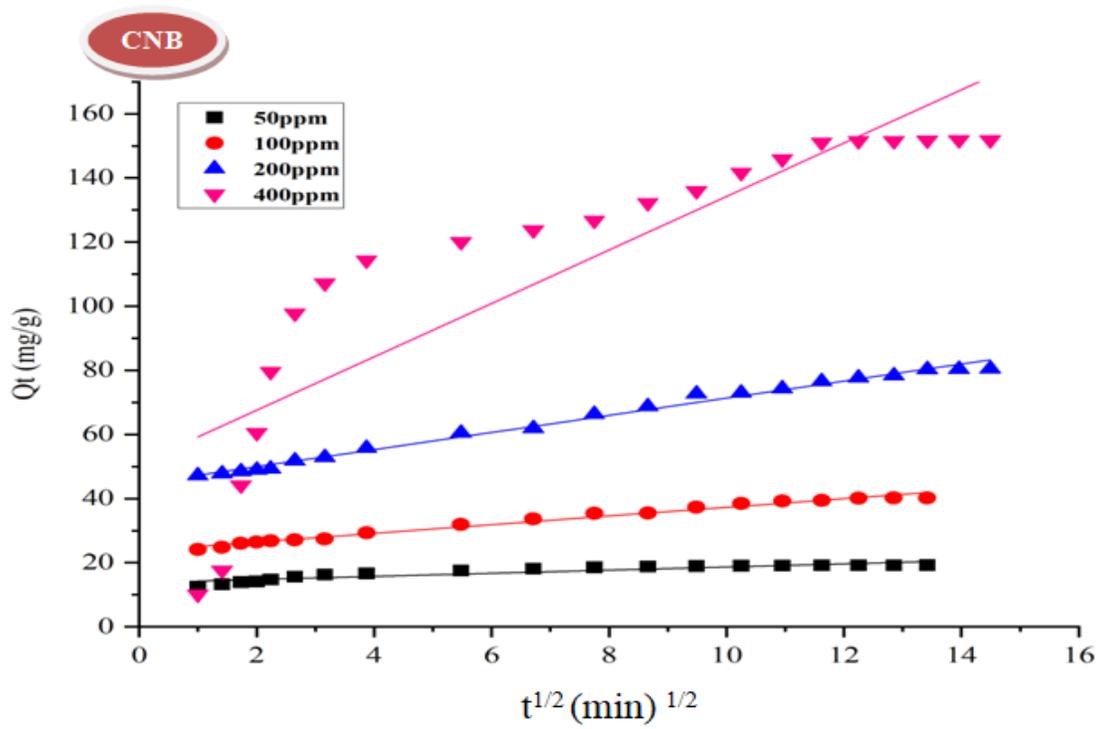


Figure III.16 : Tracés du modèle cinétique de diffusion pour l'adsorption du  $\text{KMnO}_4$  sur le CNB et le CA.

## Résultats et discussions

---

La conformité entre les données expérimentales et les valeurs prédites par le modèle a été exprimée par les coefficients de corrélation  $R^2$  et la comparaison de la valeur de  $Q_e$  calculée avec celle déterminée expérimentalement, celles-ci citées dans le tableau III.3.

Comme le montre le tableau, le modèle cinétique de pseudo-second ordre a les valeurs de coefficient de corrélation  $R^2$  les plus élevées pour les deux adsorbants. Cependant, les valeurs de  $Q_{e\text{cal}}$  sont très proches de  $Q_{e\text{exp}}$  déterminées expérimentalement. Ainsi, on conclut que le modèle cinétique de **pseudo-second ordre** définit bien l'adsorption du  $\text{KMnO}_4$  sur le CNB et le CA.

En outre, la figure III.16 montre que certaines courbes (courbes tracées pour des concentrations élevées) ne sont pas linéaires sur toute la plage de temps et cela pour les deux adsorbants, ce qui indique que plus d'un mode d'adsorption est présent. Ces droites multilinéaires pour chaque concentration étudiée sont expliquées comme suit :

- ✓ La première linéarité, représente l'étape d'adsorption instantanée ou adsorption sur la surface externe.
- ✓ La seconde à son tour, représente l'étape d'adsorption progressive ou diffusion intraparticulaire, en d'autre terme l'étape limitante du mécanisme d'adsorption.

Nous constatons que les coefficients de corrélation obtenus sont plus ou moins proches de 1, notamment ceux obtenus pour CNB, alors la diffusion intraparticulaire joue un rôle important dans le processus d'adsorption du  $\text{KMnO}_4$  sur les deux adsorbants utilisés.

## Résultats et discussions

**Tableau III.3 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption du  $\text{KMnO}_4$  sur le CNB et le CA.**

		Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			Diffusion intra-particulaire		
<b>Coquille de noixette brute (CNB)</b>										
$C_0$	$Q_{e \text{ exp}}$	$Q_{e \text{ cal}}$	$K_1$	$R^2$	$Q_{e \text{ cal}}$	$K_2$	$R^2$	$C$	$K_d$	$R^2$
50	17,560	5.373	0.1284	0.9641	19.183	0.2160	0.9955	13.7797	0.4908	0.8551
100	37.314	12.544	0.0279	0.9858	37.707	0.0282	0.9967	23.7067	1.3578	0.9836
200	74.344	29.665	0.0272	0.9533	77.519	0.0032	0.9996	44.6146	2.6697	0.9913
400	151.117	85.460	0.0220	0.8899	158.730	0.0007	0.9966	50.8742	8.3338	0.7674
<b>Charbon actif (CA)</b>										
50	42.432	23.441	0.1975	0.9759	46.062	0.0128	0.9995	31.6676	1.1419	0.6978
100	80.368	17.673	0.0787	0.9101	82.237	0.0139	0.9999	67.5902	1.1514	0.7347
200	200	66.333	0.0493	0.8631	203.252	0.0022	0.9993	148.5797	4.1050	0.8554
400	336.585	237.275	0.0431	0.9657	333.333	0.0005	0.9951	115.415	17.967	0.7735

V. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est importante pour l'optimisation de l'adsorbant utilisé et également pour décrire l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. À cette fin, les trois modèles d'isothermes décrits dans le chapitre I ont été utilisés pour interpréter les résultats expérimentaux.

V.1. Etude des isothermes d'adsorption

À l'aide des résultats expérimentaux, on étudie l'isotherme d'adsorption en se basant sur le tracé de la courbe  $Q_{e\text{exp}}=f(C_e)$  présenté sur la figure suivante :

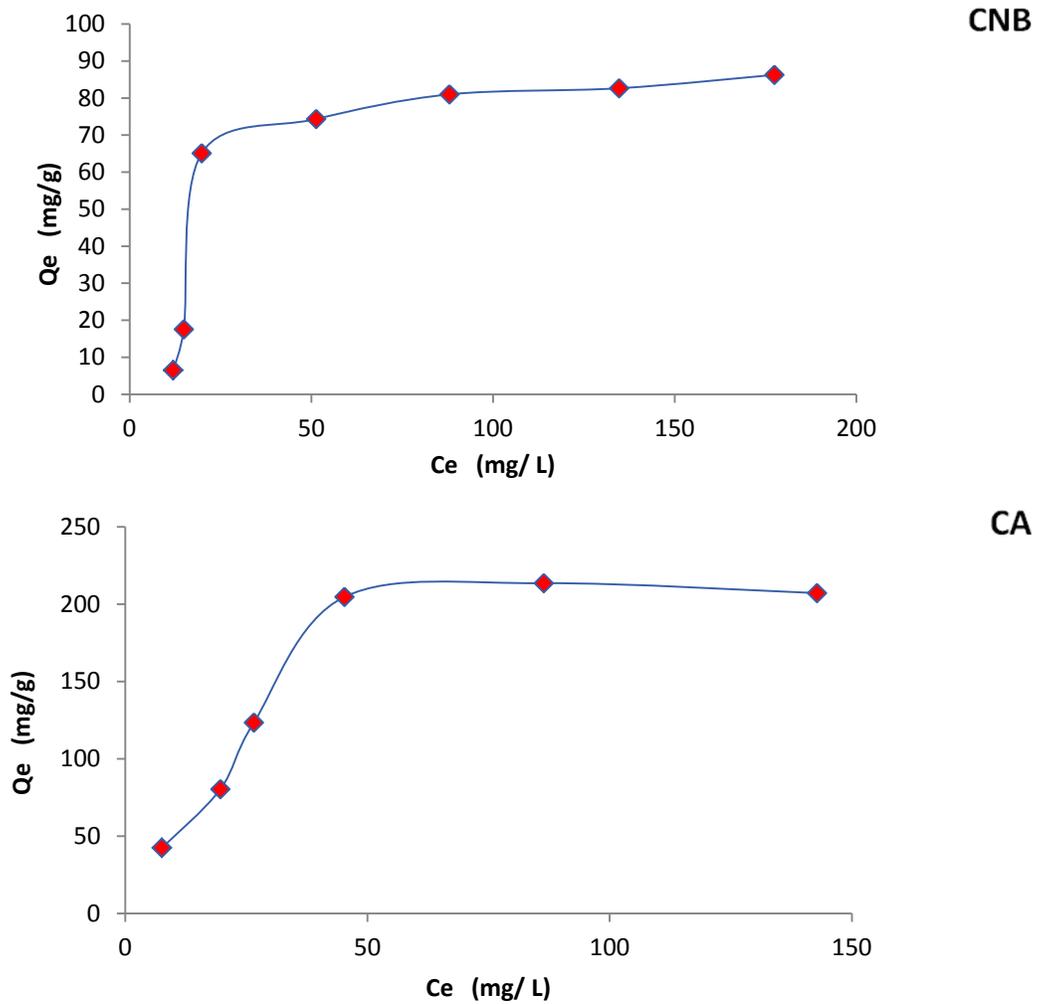


Figure III.17: Isotherme d'adsorption du  $KMnO_4$  sur le CNB et le CA.

Selon l'I.U.P.A.C., les formes des isothermes d'adsorption obtenues à température ambiante, similaires à celle du type « **H : haute affinité** », sont généralement obtenues lorsqu'il y a une forte adsorption physique à faible concentration [3].

### V.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

En se basant sur les équations (I.8), (I.10) et (I.11) des modèles cités dans le chapitre I, les formes linéaires sont tracées pour déduire les différentes constantes :  $K_L$ ,  $K_F$  et  $K_T$ .

Les résultats sont rapportés sur les Figures III.18, III.19, III.20 et le tableau III.4.

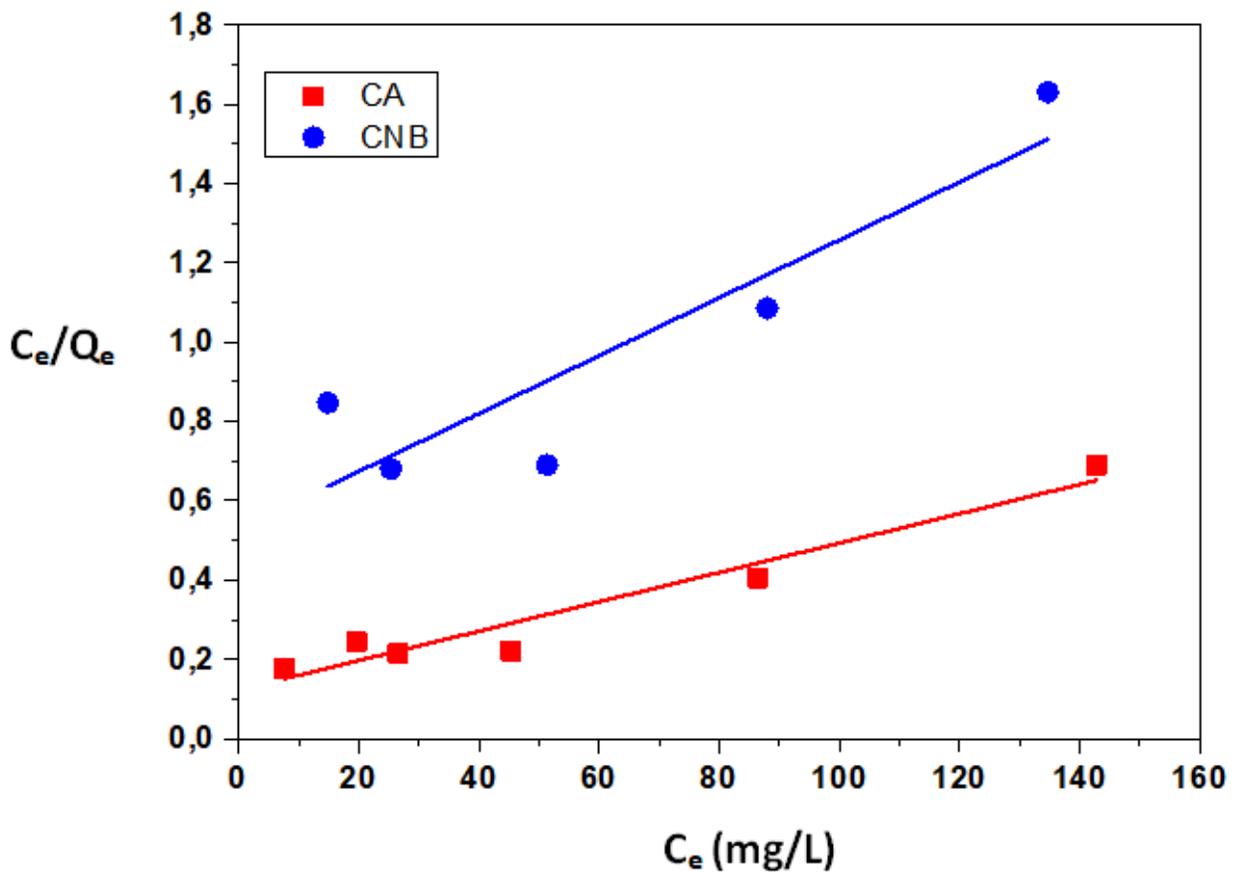


Figure III.18: Isothermes d'adsorption du  $KMnO_4$  sur CNB et CA selon le modèle de Langmuir.

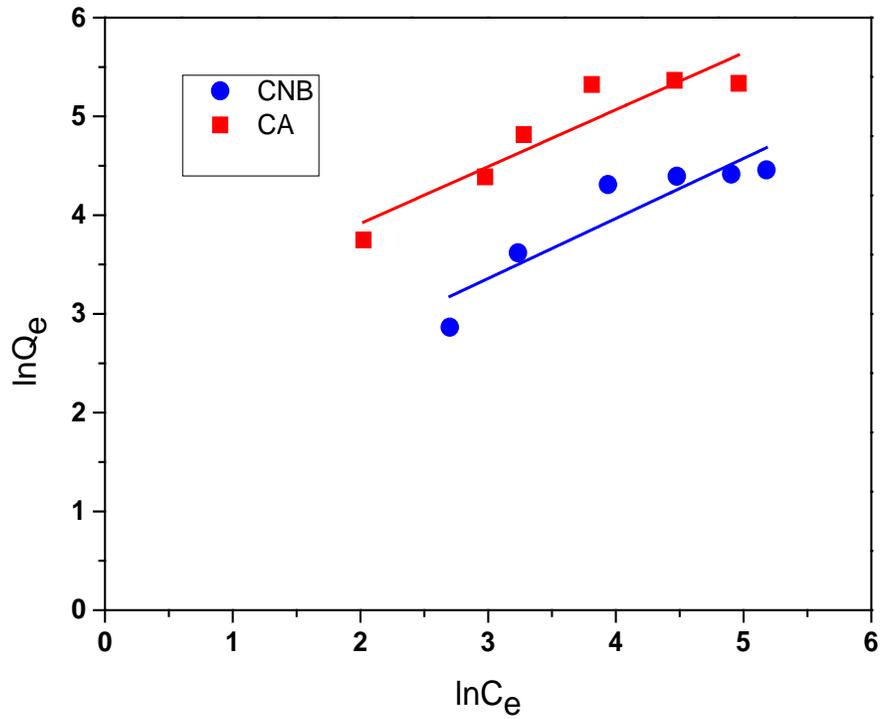


Figure III.19: Isothermes d'adsorption du  $\text{KMnO}_4$  sur CNB et CA selon le modèle de Freundlich.

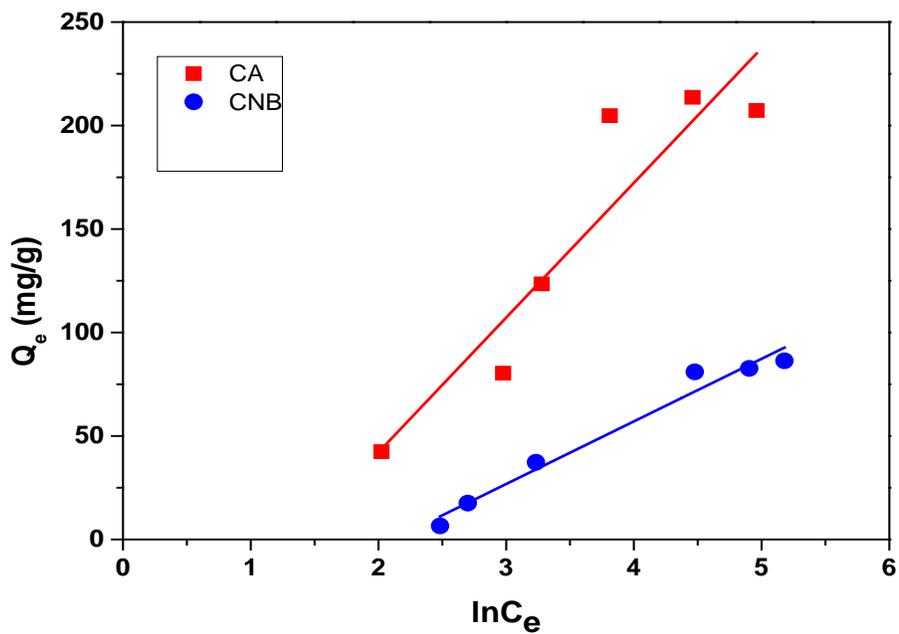


Figure III.20: Isothermes d'adsorption du  $\text{KMnO}_4$  sur CNB et CA selon le modèle de Temkin.

**Tableau III.4 : Paramètres caractérisant les trois modèles d'adsorption du  $\text{KMnO}_4$  sur CNB et CA.**

	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Temkin		
	<b>Coquille de noix brute (CNB)</b>								
T (°C)	$Q_L$	$K_L$	$R^2$	N	$K_F$	$R^2$	$b_T$	$K_T$	$R^2$
<b>22</b>	136.986	0.0138	0.7626	0.6076	4.6465	0.7974	30.2546	0.1207	0.9672
	<b>Charbon actif (CA)</b>								
<b>22</b>	333.333	0.0244	0.9292	0.5767	15.8138	0.8353	65.0951	0.2579	0.8380

Le tableau III.4 présente les valeurs des constantes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin extrapolées à partir des équations de ces trois modèles. Les valeurs du modèle de Langmuir indiquent que l'adsorption à l'équilibre était favorable, avec une capacité limite de couverture de la monocouche  $Q_L$  est égale à 136.986 mg/g et 333.333 mg/g pour CNB et CA respectivement [16]. Le modèle de Freundlich permet de vérifier si l'adsorption du  $\text{KMnO}_4$  sur la surface des deux adsorbants est thermodynamiquement favorable. Sa constante  $N$  étant égale à 0.6076 et 0.5767 pour CNB et CA respectivement. Dans le cas de chacun des deux adsorbants, cette constante est inférieure à 1, donc le processus d'adsorption du  $\text{KMnO}_4$  est favorable et physique [17]. L'isotherme de Temkin contient un facteur qui prend en compte catégoriquement des interactions adsorbant-adsorbat. A partir de ce modèle :  $b_T = 30.2546$  et  $65.0951$  pour CNB et CA respectivement. C'est une constante liée à la chaleur de sorption.  $K_T = 0.1207$  L/mg et  $0.2579$  L/mg pour CNB et CA respectivement. Ces valeurs indiquent qu'il s'agit bien d'un processus d'adsorption physique [17]. D'après les résultats, on peut dire que les isothermes de Temkin pour CNB et de Langmuir pour CA ont les valeurs les plus élevées du coefficient  $R^2$  décrivent correctement le phénomène d'adsorption

### VI. Détermination des paramètres thermodynamiques

Afin de décrire le comportement thermodynamique de l'adsorption du  $\text{KMnO}_4$  sur CNB et CA, les paramètres thermodynamiques incluant le changement d'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$ , l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  et l'entropie  $\Delta S^\circ$  ont été calculés à partir des équations I.12, I.13 et I.14.

Pour déterminer les paramètres thermodynamiques, la courbe  $\ln K_e = f(1/T)$  a été tracée sur une gamme de température de 10 à 60°C pour chacun des deux adsorbants, les résultats sont présentés sur la figure III.21.

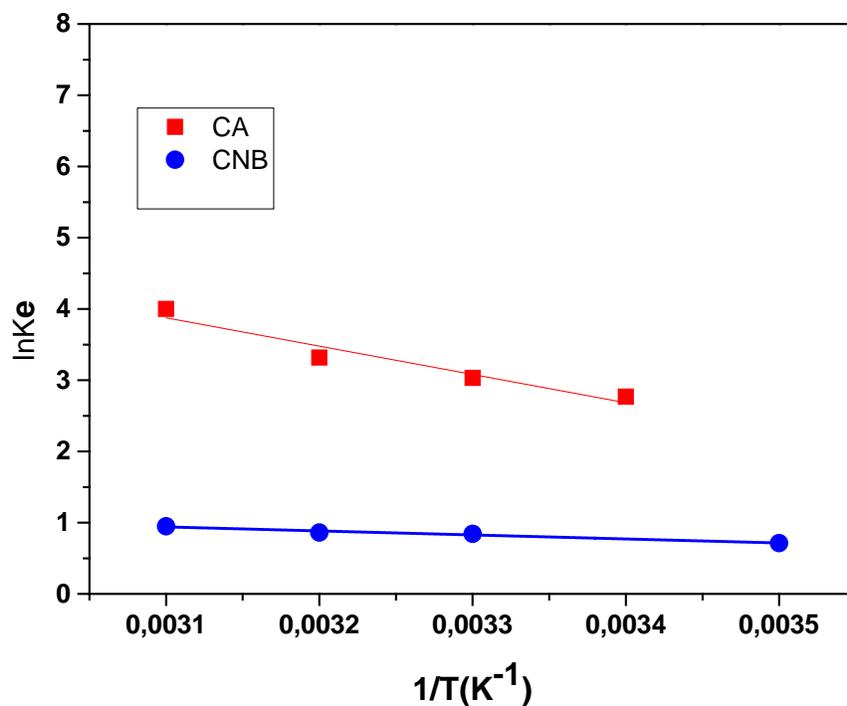


Figure III.21: Représentation graphique de  $\ln K_e$  en fonction de  $1/T$  pour l'adsorption du  $\text{KMnO}_4$  sur CNB et CA.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques ont été mentionnées dans le tableau III.5 :

Tableau III.5 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de  $\text{KMnO}_4$  sur le CNB et le CA.

		<b>Coquille de noisette brute (CNB) :</b> <b><math>R^2 = 0.9719</math></b>			
		$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)			
$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	293.15K	303.15K	313.15K	323.15K
22.3331	4.6829	-1.8641	-2.0874	-2.3107	-2.5340
		<b>Charbon actif (CA) : <math>R^2 = 0.9392</math></b>			
		293.15K	303.15K	313.15K	323.15K
134.6535	33.0415	-6.4322	-7.7787	-9.1252	-10.4718

Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  pour CNB et CA sont dues au fait que l'adsorption est un processus **spontané**. La valeur positive de  $\Delta H^\circ$  pour les deux adsorbants indique que le processus est **endothermique**. Par ailleurs, la valeur positive de  $\Delta S^\circ$  pour CNB et CA indique une augmentation du caractère aléatoire du système à l'interface solide/soluté au cours du processus d'adsorption. Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  étant supérieures à  $-20$  KJ/mol, l'adsorption du  $\text{KMnO}_4$  sur les deux adsorbants est une physisorption [7].

## Références chapitre III

- [1] J. Zhao, C. Lai, Y. Dai, J. Xie, Pore structure control of mesoporous carbon as supercapacitor material, *Materials Letters*, 61 (2007) 4639-4642.
- [2] Y. Diao, W. Walawender, L. Fan, Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum, *Bioresource technology*, 81 (2002) 45-52.
- [3] H. Djidjelli, A. Derguaoui, S. Hachemi, Préparation et caractérisation d'un bio polymère Galactomannane à partir du caroube de la région de Bejaia, université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2019.
- [4] Y. Kerzabi, A. Benomara, S. Merghache, Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution by adsorption onto raw and modified carobs (*Ceratonia siliqua* L.), (2022).
- [5] C. Christou, A. Agapiou, R. Kokkinofa, Use of FTIR spectroscopy and chemometrics for the classification of carobs origin, *Journal of Advanced Research*, 10 (2018) 1-8.
- [6] A.M. Awwad, N.M. Salem, A.O. Abdeen, Green synthesis of silver nanoparticles using carob leaf extract and its antibacterial activity, *International journal of Industrial chemistry*, 4 (2013) 1-6.
- [7] F. Güzel, H. Saygılı, G.A. Saygılı, F. Koyuncu, New low-cost nanoporous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratonia siliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: Characterization, equilibrium and kinetic modeling, *Journal of Molecular Liquids*, 206 (2015) 244-255.
- [8] R.E. Treybal, *Mass transfer operations*, New York, 466 (1980).
- [9] N.A. Oladoja, A.K. Akinlabi, Congo red biosorption on palm kernel seed coat, *Industrial & engineering chemistry research*, 48 (2009) 6188-6196.
- [10] M. Salman, M. Athar, U. Shafique, R. Rehman, Removal of formaldehyde from aqueous solution by adsorption on kaolin and bentonite: a comparative study, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 36 (2012) 263-270.
- [11] P.S. Kumar, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanaa, P. Vijayalakshmi, S. Sivanesan, Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Desalination*, 261 (2010) 52-60.
- [12] N.K. Amin, Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of hazardous materials*, 165 (2009) 52-62.

- [13] T. Yahiaoui, Contribution à l'étude de l'élimination des colorants textiles par adsorption sur des matériaux naturels traités, 2018.
- [14] V.S. Mane, I.D. Mall, V.C. Srivastava, Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash, *Journal of environmental management*, 84 (2007) 390-400.
- [15] Y. Yao, H. Bing, X. Feifei, C. Xiaofeng, Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes, *Chemical Engineering Journal*, 170 (2011) 82-89.
- [16] A. Guzmán-Vargas, E. Lima, G.A. Uriostegui-Ortega, M.A. Oliver-Tolentino, E.E. Rodríguez, Adsorption and subsequent partial photodegradation of methyl violet 2B on Cu/Al layered double hydroxides, *Applied Surface Science*, 363 (2016) 372-380.
- [17] Y. Sid Abdelkader, Z. Benkhoudja-Graba, S. Ait-Ouali, Elimination d'un colorant cationique par des rejets de phosphate naturel de Djebel Onk (Tébessa-Algérie), Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2016.

# **Conclusion générale**

## CONCLUSION GENERALE

Par les temps qui courent, la protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, qui encourage le développement de procédés pour améliorer les méthodes de réduction de la pollution, en mettant l'accent sur la réduction des sources de pollution. La nécessité de comprendre les mécanismes impliqués dans ces processus, a conduit à de nombreuses études tant au niveau fondamental qu'appliqué. D'un point de vue général, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines : l'utilisation de matériaux issus de la biomasse, la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption, et le traitement des eaux.

Dans un premier temps, des essais d'adsorption du permanganate de potassium sur la coquille de noisette brute et finement broyée, ont été réalisées sous l'influence de différents paramètres (la masse de l'adsorbant, le pH de la solution de  $\text{KMnO}_4$ , la température, la vitesse d'agitation et le temps du contact à différentes concentrations).

Les résultats ont montré que les conditions optimales sont :

- ✓ Une masse de l'adsorbant de 0.5 g ;
- ✓ Un pH égal à 1 ;
- ✓ Une température de 60°C ;
- ✓ Une vitesse d'agitation de 300 rpm ;
- ✓ Un temps d'équilibre de l'adsorption compris entre 30 min et 135 min pour des concentrations allant de 50 à 400 mg/L.

Après cela, nous avons préparé du charbon actif à partir de la coquille de noisette brute, en suivant des étapes bien précises et décrites dans le 2<sup>ème</sup> chapitre de ce travail, dans les conditions opératoires suivantes :

- ✓ Un ratio d'imprégnation  $R_{im}=50/50$  (masse végétale / volume de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  65%) ;
- ✓ Un temps d'imprégnation de 43h ;
- ✓ Un temps de carbonisation de 1h ;
- ✓ Une température de carbonisation de 500°C ;
- ✓ Un temps de séchage à l'étuve de 1h. Une température de séchage à l'étuve de 105°C.

Les résultats ont montré que les conditions optimales sont :

- ✓ Une masse de l'adsorbant de 0.5 g ;

- ✓ Un pH égal à 1 ;
- ✓ Une température de 60°C ;
- ✓ Une vitesse d'agitation de 200 rpm ;
- ✓ Un temps d'équilibre de l'adsorption compris entre 15 min et 105 min pour des concentrations allant de 50 à 400 mg/L.

Par ailleurs, Les analyses de FT-IR et DRX ont bien montré les caractéristiques de nos deux adsorbants et le rôle de l'imprégnation et de la carbonisation dans la modification de la surface spécifique ainsi que l'efficacité de l'acide phosphorique comme agent activant, tout en dévoilant l'adsorption du  $\text{KMnO}_4$  sur les deux matériaux.

Ensuite, une étude de la cinétique d'élimination du  $\text{KMnO}_4$  a été effectuée à différentes concentrations : 50, 100, 200 et 400 mg/L pour les deux adsorbants. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre a donné une meilleure description de l'adsorption de ce produit pharmaceutique sur la coquille de noisette brute et chimiquement activée avec un coefficient de corrélation  $R^2$  supérieur à 0.99.

Les données d'adsorption à l'équilibre ont été bien ajustées au modèle isotherme de Temkin pour la coquille de noisette brute et de Langmuir pour le charbon actif avec des coefficients de corrélation plus élevés que les autres modèles.

Et finalement, Les paramètres thermodynamiques calculés montrent la nature spontanée et endothermique du processus d'adsorption.

Au vu de ces résultats, on peut conclure que la coquille de noisette brute, élément végétal, et le charbon actif, issu d'une biomasse, peuvent être utilisés comme adsorbants alternatifs à faible coût pour l'élimination des produits pharmaceutiques en phase aqueuse, et apportent de grands avantages dans le domaine de la chimie, notamment dans la purification de l'eau par des phénomènes d'adsorption, et pour bien clôturer ce travail, nous dirons que l'objectif étant de développer des matériaux adsorbants issus de la biomasse a bien été atteint.

## Résumé

L'eau est une ressource indispensable à la vie sur terre, la protéger contre la pollution qui la menace est de notre devoir. Pour ce faire, Le travail actuel s'est concentré sur l'étude paramétrique et la cinétique d'adsorption du  $KMnO_4$  en solution en utilisant deux biomatériaux : la coquille de noisette brute et le charbon actif synthétisé à partir de cette dernière, ayant déterminé les conditions optimales suivantes :  $m_{\text{adsorbant brut et charbon actif}} = 0.5 \text{ g}$ ,  $pH=1$ ,  $T=60^\circ C$ ,  $V_{\text{agitation}} = 300$  et  $200 \text{ rpm}$ ,  $[NaCl] = 0.9 \text{ mol/L}$ ,  $t_{\text{eq}}$  est entre 15 min et 135 min pour les concentrations de 50 à 400mg/L. Le convenable modèle cinétique est celui de pseudo second ordre. L'étude des isothermes montre une isotherme de type H indiquant une adsorption physique. L'étude thermodynamique montre que l'adsorption est endothermique et spontanée. Ces résultats ont montré que la coquille de noisette et le charbon actif issu de cette dernière ont une forte capacité d'adsorption du  $KMnO_4$ .

**Mots clés :** Permanganate de potassium, adsorption, coquille de noisette, charbon actif.

## Abstract

Water is an essential resource for life on earth, and it is our duty to protect it from the pollution that threatens it. To this end, the current work has focused on the parametric study and adsorption kinetics of  $KMnO_4$  in solution using two biomaterials: raw hazelnut shell and activated carbon synthesized from the latter, having determined the following optimum conditions:  $m_{\text{raw adsorbent and activated carbon}} = 0.5 \text{ g}$ ,  $pH=1$ ,  $T=60^\circ C$ ,  $V_{\text{agitation}} = 300$  and  $200 \text{ rpm}$ ,  $[NaCl] = 0.9 \text{ mol/L}$ ,  $t_{\text{eq}}$  is between 15 min and 135 min for concentrations of 50 to 400mg/L. The appropriate kinetic model is pseudo-second-order. The isotherm study shows an H-type isotherm indicating physical adsorption. The thermodynamic study shows that adsorption is endothermic and spontaneous. These results show that hazelnut shell and the activated carbon derived from it have a high  $KMnO_4$  adsorption capacity.

**Key words:** Potassium permanganate, adsorption, hazelnut shell, activated carbon.

## ملخص :

الماء مورد أساسي للحياة على الأرض ، ومن واجبنا حمايته من التلوث الذي يهدده. للقيام بذلك ، ركز العمل الحالي على الدراسة البارامترية وحركية الامتزاز لـ  $KMnO_4$  في المحلول باستخدام مادتين حيويتين: قشرة البندق الخام والكربون المنشط المركب من هذا الأخير ، بعد تحديد الظروف المثلى التالية: م الامتصاص الخام والكربون المنشط = 0.1 و 0.05 جم ، جزء في المليون ، درجة الحموضة = 1 ،  $T = 60$  درجة مئوية ، الاهتزاز = 300 و 200 دورة في الدقيقة ،  $[NaCl] = 0.9$  مول / لتر ،  $t_{\text{eq}} = 30$  دقيقة و 105 دقيقة لتركيزات من 50 إلى 400 ملجم / لتر لكل منهما. النموذج الحركي المناسب هو النموذج الثاني الزائف. تُظهر دراسة متساوي الحرارة وجود درجة حرارة من النوع H تشير إلى الامتزاز المادي. أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن الامتزاز طارد للحرارة وعفوي. أظهرت هذه النتائج أن قشرة البندق والكربون المنشط المشتق من هذا الأخير لهما قدرة امتزاز عالية لـ  $KMnO_4$ .

**الكلمات المفتاحية:** برمنغنات البوتاسيوم ، الامتزاز ، قشرة البندق ، الكربون المنشط.