



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
TERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Inorganique et Environnement

Par :

Mr DAHMANI Karim

et

Melle Soulimane Ahlem

Sur le thème

Préparation et caractérisation d'un adsorbant à base de noyaux de nêfles pour l'élimination d'un colorant textile en solution aqueuse.

Soutenu le 17/06 /2025 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme MERGHACHE Salima	Professeure	Université de Tlemcen	Co-encadrante
Mme BELFILALI Imène	MCA	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mme LANSARI Imène	MCB	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mme BOUZINA Lila	MCB	Université de Tlemcen	Encadrante

Année Universitaire : 2024 ~ 2025

Dédicace

À mes parents, piliers de mon existence

Votre amour inconditionnel, votre foi indéfectible en mes capacités, et votre volonté de me voir briller ont été le souffle de mon courage. Chaque pas franchi, chaque victoire, grande ou infime, porte l'empreinte de vos cœurs battant pour le mien. Vous êtes les premières racines de mon chemin. Vous avez tout donné, sans jamais compter, sans jamais rien attendre en retour. Vous vous êtes levés tôt, vous vous êtes couchés tard. Vous avez porté des fardeaux que je ne verrai jamais entièrement. Et pourtant, vous avez toujours gardé cette force dans les yeux, cette lumière que vous vouliez me transmettre, même quand je ne savais pas l'écouter. Vous avez parfois souffert en silence, et j'ai parfois été sourd à votre amour, à vos mots simples, à vos peurs cachées. Mais au fond de moi, je vous ai toujours entendus. Chaque page de ce travail, chaque veille, chaque fatigue, c'est votre courage qui m'a porté. Ce que je suis en train de faire n'est pas un exploit. C'est une trace. Une trace de vous. Une trace de votre patience, de votre amour inépuisable, de vos mains abîmées qui m'ont protégé. Je ne pourrai jamais vous rendre tout ce que vous m'avez donné. Mais je veux que vous sachiez une chose. Tout ce que j'ai traversé, je l'ai traversé en pensant à vous. Et tout ce que je cherche à être, c'est à la hauteur des êtres merveilleux que vous êtes.

À mon frère,

Mon confident, mon allié de toujours, Même loin de moi, tu restes si proche de mon cœur. Tu vis ailleurs, mais ton amour, lui, ne connaît pas la distance. Chaque petit succès, tu l'as fêté avec un bonheur immense, comme si c'était le tien. Tu n'as jamais cessé de croire en moi. Il y a un vide dans la maison quand tu n'y es pas, un silence qui pèse un peu plus chaque jour. J'aurais voulu que tu sois là. Juste là. Mais tu étais loin... et pourtant si proche. Tu étais dans chaque pensée quand je sentais le monde trop lourd. Tu étais dans mes forces quand je croyais ne plus en avoir. Tu ne l'as peut-être jamais su, mais ton absence m'a souvent fait mal. Un mal doux, un mal qui aime. Un mal qui manque. Tu étais là, dans l'invisible, comme une main posée sur mon dos quand je pliais sous le poids. À mes chères amies, mes collègues : Chaimaa, Nadia, Rania, Meriem, et à tous ceux qui m'aiment sincèrement, merci d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir aidé à briller.

SOULIMANE Ahlem

Dédicace

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui m'ont soutenu tout au long de la réalisation de ce travail.

Avant tout, je remercie du fond du cœur mes parents pour leur amour inconditionnel, leurs sacrifices et leur soutien constant, sans lesquels rien de tout cela n'aurait été possible. Je remercie également mon frère et mes sœurs pour leur présence, leur encouragement et leurs mots réconfortants dans les moments difficiles.

Mes remerciements vont aussi à mes amis proches pour leur écoute, leur soutien moral et leur amitié sincère qui m'ont aidé à surmonter les périodes de doute.

Je n'oublie pas mes collègues d'études, avec qui j'ai partagé des moments de travail, d'échange et de solidarité qui ont grandement enrichi cette expérience.

À tous, merci du fond du cœur.

DAHMANI Karim

REMERCIEMENTS

Ce travail de master a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) de l'Université AboubakrBelkaidTlemcen. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame Lila BOUZINA, Maître de conférences à l'Université AboubakrBelkaidTlemcen, pour ses encouragements, ses précieux conseils et son accompagnement tout au long de ce travail. Mes remerciements vont également à Madame MERGHACHE Salima, co-encadrante, pour son soutien et son aide précieuse tout au long de ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur BENGUELLA Belkacem, Professeur à l'Université AboubakrBelkaid – Tlemcen, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à Madame LANSARI Imeneet Madame BELFILALI Imene Maîtres de conférences à l'Université AboubakrBelkaid – Tlemcen, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je souhaite enfin remercier Monsieur Mohammed BOUZIANI Mohamed, technicien au sein du LCIE, pour son aide précieuse au laboratoire.

TABLE DES MATIERE

INTRODUCTION GENERALE.....	13
I. Introduction	2
I.1 Définition de la Pollution	2
I.2 Pollution de l'eau	2
I.3 Types de pollution	2
I.3.1 Pollution Naturelle	2
I.3.2 Pollution Physique.....	3
I.3.3 Pollution Biologique	3
I.3.4 Pollution Chimique	3
I.4 Impacts de la Pollution des Eaux	3
I.4.1 Effet sur l'environnement.....	3
I.4.2 Effet sur la santé	4
I.5 Colorant.....	4
I.5.1 Définition	4
I.5.2 Classification des Colorants	6
I.5.3 Les colorants et leurs impacts environnementaux.....	7
I.6 Méthode de traitement des pollutions des eaux.....	8
I.6.1 Traitement physique	8
I.6.2 Traitement Biologique.....	9
I.6.3 Traitement Chimique et Physico-Chimique	9
I.7 Adsorption.....	9
I.7.1 Définition de l'Adsorption	9
I.7.2 Nature d'Adsorption.....	9
I.7.3 Description du Mécanisme d'Adsorption d'un Colorant	10
I.7.4 Facteurs qui influencent l'adsorption [26]	11
I.8 Modélisation de la Cinétique d'adsorption	12
I.8.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	12
I.8.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre	13
I.8.3 Diffusion intra particulaire	13
I.9 Les isothermes d'adsorption.....	14
I.9.1 Modélisation des équilibres d'adsorption	14

I.9.2	Détermination des paramètres thermodynamiques	15
I.10	Généralités sur les Adsorbants	16
I.10.1	Adsorbants Synthétiques	16
I.10.2	Adsorbants Naturels	16
I.10.3	Le néflier	16
I.11	Conclusion du chapitre	18
II.	Introduction	22
II.1	Réactifs appareillages et verreries	22
II.2	Choix de l'adsorbant (noyaux de nêfles).....	23
II.2.1	Composition et Caractéristiques.....	23
II.2.2	Utilisation	24
II.2.3	Préparation du biomatériau	24
II.3	Caractérisation.....	27
II.3.1	Spectroscopie UV-visible.....	27
II.3.2	Analyse par spectroscopie IR	27
II.3.3	Analyse par diffraction des Rayons X (DRX).....	28
II.3.4	Indice de Bleu de méthylène	29
II.3.5	Indice d'iode.....	30
II.3.6	Détermination de la densité apparente	31
II.3.7	Détermination du taux d'humidité	32
II.3.8	Le pH de Point de charge nulle (pH_{PZC}).....	33
II.4	Préparation de la solution d'adsorbat	33
II.4.1	Caractérisation de l'adsorbat	34
	Etude de l'adsorption	35
II.5	Cinétique d'adsorption	37
III.	Introduction	39
III.1	Procédé de préparation de l'adsorbant	39
III.1.1	Influence du temps et de la température de carbonisation	39
III.1.2	Caractérisation de l'adsorbat et adsorbant.....	40
III.2	Caractérisation de l'adsorbant	45
III.2.1	Détermination de la densité apparente:	45
III.2.2	Le pH de Point de charge nulle (pH_{PZC}).....	46
III.2.3	Spectroscopie infra-rouge.....	47
III.2.4	Diffraction des rayons X	48

III.3	Adsorption du cristal violet sur le charbon actif sélectionné : influence des paramètres sur l'adsorption	50
III.3.1	Effet de masse	50
III.3.2	Effet de la température	51
III.3.3	Effet de la force ionique	52
III.3.4	Effet de la vitesse d'agitation	53
III.3.5	Effet du pH	54
III.3.6	Effet du temps de contact et de la concentration initiale en colorant.....	56
III.4	Modélisation de la cinétique d'adsorption	57
III.5	Isothermes	61
III.5.1	Étude des isothermes d'adsorption :.....	61
III.5.2	Modélisation des isothermes d'adsorption:	62
III.6	Détermination des paramètres thermodynamiques	65

Listes des figures

Figure I.1 : Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones

Figure I.2 : Le Phénomène d'Adsorption

Figure I.3 : Image de l'arbre du néflier

Figure I.4 : Vue détaillée des nêfles et de leurs noyaux

Figure II.1 : Préparation de la poudre de noyaux de nêfles

Figure II.2 : Processus d'activation chimique et thermique

Figure II.4 : Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

Figure II.5 : Spectrophotomètre infra rouge

Figure II.6 : Bruker D8 Advance : Diffraction X à Haute Résolution

Figure II.7: Structure chimique du bleu de méthylène.

Figure II.8 : Filtrat d'iode.

Figure II.9 : Mesure de la densité apparente.

Figure II.11 : Solution Cristal violet 100 ppm

Figure II.12 : Structure de Cristal violet

Figure III.1 : Influence du temps de carbonisation sur le rendement de la pyrolyse

Figure III.2 : Influence de la température de carbonisation sur le rendement de la pyrolyse

Figure III.3 : Détermination de la longueur d'onde maximale du CV

Figure III.4 : Courbe d'étalonnage du colorant CV à 590 nm.

Figure III.5 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

Figure III.6 : La capacité d'adsorption du BM sur le brut et charbon actif dérive.

Figure III.7 : Effet du temps de carbonisation à 500 °C sur la capacité d'adsorption de l'iode

Figure III.8 : Effet de la température de carbonisation sur la capacité d'adsorption de l'iode.

Figure III.9 : Détermination du pH au point zéro de charge

Figure III.10 : Spectres FTIR des noyaux de nêfles, charbon actif dérive avant et après adsorption

Figure III.11 : Caractérisation structurale par DRX des noyaux de nêfles et du charbon actif avant et après processus d'adsorption

Figure III.12 : Variation du taux d'adsorption et de la quantité adsorbée en fonction de la masse de l'adsorbant

Figure III.13: Effet de la température sur le rendement d'adsorption et la quantité adsorbée

Figure III. 14 : Effet de la force ionique sur le rendement et la capacité d'adsorption du CV

Figure III.15 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'efficacité d'adsorption du CV.

Figure III.16 : Influence du pH sur le rendement et la capacité d'adsorption

Figure III.17 : Étude de la cinétique et de la capacité d'adsorption du CV par charbon actif dérivé de noyaux de nêfles.

Figure III.18 : Modélisation cinétique d'adsorption du CV selon le modèle du pseudo premier ordre

Figure III.19: Modélisation cinétique d'adsorption du CV selon le modèle du second ordre

Figure III.20 : Modélisation cinétique d'adsorption du CV selon le modèle diffusion intraparticulaire

Figure III.21 : Isotherme d'adsorption du CV sur le charbon active dérive des noyaux de nêfles

Figure III.22 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich

Figure III.23 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir

Figure III.23 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Temkin

Figure III.25 : Variation de la constante $\ln K_{dis}=f(1/T)$

Liste des tableaux

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

Tableau I.2 Les limites algériennes de ces rejets

Tableau I.3 : Différences entre physisorption et chimisorption

Tableau II.1: Appareillages, matériels et réactifs utilisés.

Tableau II.2: composition, caractéristique des noyaux de nèfles et propriétés du charbon actif dérive

Tableau II.3: Influence de la température et du temps sur l'activation thermique

Tableau II-4 : Les principales caractéristiques physico-chimiques du Cristal violet

Tableau II-5 : Conditions opératoires de l'étude des paramètres influençant l'adsorption

Tableau III.1 : Paramètres obtenus à partir du modèle pseudo premier ordre.

Tableau III.2 : Paramètres obtenus à partir du modèle second ordre.

Tableau III.3 : Paramètres obtenus à partir du modèle de diffusion intraparticulaire.

Tableau III-4 : les conditions utilisées dans la cinétique aux condition optimales.

Tableau III.5 : Les paramètres caractérisant les trois modèles d'adsorption du CV.

Tableau III.6 : Paramètres thermodynamiques déterminées sur l'adsorption du CV à 20°C.

Liste d'abréviation

b_T : Constante liée à la Variation de chaleur d'adsorption.

C : Constante de modèle de diffusion intra particulaire.

C_{ads} : Concentration de l'adsorbat adsorbée en mg/L à l'équilibre.

C_e : Concentration de la solution à l'équilibre (mg/L).

H : Vitesse initiale d'adsorption en ($mg.g^{-1}.min^{-1}$).

K₁ : Constante de vitesse du modèle du pseudo premier ordre (min^{-1}).

K₂ : Constante de vitesse du modèle du pseudo-second-ordre ($mg.g^{-1}.min^{-1}$).

K_d : Constante cinétique de modèle de diffusion intra particulaire ($g.mg^{-1}.min^{-1/2}$).

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

K_F : Constante de Freundlich lié à l'énergie de liaison (mg/g) (L/mg).

K_L : Constante de Langmuir (L/mg).

K_T Constante de Temkin (L/mg).

CV : Cristal violet

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_{ads} : Quantité adsorbée au fil du temps.

Q_{e_{cal}} : Quantité adsorbée à l'équilibre, calculée par différents modèles.

Q_{e_{exp}} : Quantité adsorbée expérimentale (à l'équilibre).

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 ($R=8.314 J/mol K$).

λ : Longueur d'onde (nm).

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

La contamination de l'eau est un problème environnemental majeur qui affecte notre quotidien. Les colorants industriels constituent une menace importante pour l'eau. Ces substances, sont majoritairement utilisées dans différents secteurs tels que textile, alimentaire, la cosmétique et la pharmaceutique, sont souvent rejetées sans précaution dans les cours d'eau. Leur présence dans les milieux aquatiques pose aussi un problème fondamental pour la santé humaine et les écosystèmes.

En raison de leur nature chimique, les colorants sont difficilement biodégradables et peuvent affecter la biodiversité aquatique. De plus, certains peuvent être toxiques et avoir des effets cancérigènes ou mutagènes, menaçant ainsi la santé des espèces vivant dans ces milieux. Pour remédier à ce problème on a utilisé le processus d'adsorption qui est une technique analytique souvent appliquée dans l'élimination des colorants des eaux usées. L'adsorption consiste en l'accumulation de molécules de colorant sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Cette technique est particulièrement efficace, économique et écologiquement viable lorsqu'elle est réalisée à l'aide de matériaux tels que le charbon actif, les argiles, les zéolites, ou encore des matériaux biosourcés comme les coquilles de noix ou les résidus agricoles.

Ce mémoire est consacré à l'élaboration d'un charbon actif dérivé de noyaux de nêfles et son application dans la décontamination des eaux usées, on s'intéressant particulièrement sur le phénomène d'adsorption. Nous visons à prouver l'efficacité du charbon actif dérivé des noyaux de nêfles pour éliminer un colorant textile, le cristal violet (CV). Après une introduction générale, ce mémoire sera structuré en trois chapitres principaux :

Chapitre I: Nous présentons une étude détaillée portant sur le phénomène d'adsorption, ainsi que les différents types de colorants. Ainsi qu'une présentation de l'adsorbant sa composition, son utilisation. L'objectif est de fournir un cadre théorique solide pour la compréhension du sujet.

Chapitre II : présente les matériels et les méthodes d'analyses utilisées durant la procédure expérimentale de l'élimination du CV sur le charbon actif issu des noyaux de nêfles.

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre III: Les résultats expérimentaux obtenus seront présentés, analysés et interprétés de manière détaillée. L'objectif principal est de caractériser le charbon actif à l'aide des techniques de spectroscopie infrarouge (IR) et de diffraction des rayons X (DRX). Les résultats recueillis seront comparés à ceux accessibles dans la bibliographie, afin de mettre en évidence les similarités ou différences observées. Cette analyse permettra de tirer les principales conclusions sur les propriétés structurales et fonctionnelles du charbon actif étudié.

Enfin, une conclusion générale achèvera ce mémoire. Elle synthétisera les principales contributions de ce travail, en mettant en évidence les résultats obtenus et leur portée scientifique. Elle permettra également de dégager les limites rencontrées au cours de l'étude et de proposer une voie pour des recherches futures, en vue d'approfondir ou d'élargir les connaissances dans ce domaine. Ce mémoire se terminera par une liste des références bibliographiques.

Chapitre I:
Synthèse Bibliographique

I. Introduction

L'altération des eaux est un problème fondamental qui perturbe notre quotidien. Parmi les sources diverses de pollution, les colorants synthétiques qui constituent une menace significative pour l'eau, souvent éjectés dans les voies d'eau sans être traités. Leur présence dans les milieux aquatiques pose aussi un problème fondamental pour la santé des humains et les systèmes écologiques. En raison de leur nature chimique, ils sont difficilement biodégradables. De plus, certains peuvent être toxiques et avoir des effets néfastes. Pour remédier à ce problème on a utilisé l'adsorption qui est l'une des techniques la plus appliquée pour éliminer les colorants des eaux usées. Elle consiste en l'accumulation de molécules de colorant sur la surface de l'adsorbant solide. Cette technique est particulièrement efficace, économique et écologiquement viable lorsqu'elle est réalisée par des matériaux tels que les polymères, le charbon actif, les argiles, les zéolites, ou les déchets agricoles.

I.1 Définition de la Pollution

La pollution résulte principalement des travaux humains, telles que l'industrie, les transports, l'agriculture, et la gestion des déchets [1]. Elle consiste dans l'ajout d'éléments nuisibles

La pollution est l'addition de substances ou d'éléments nuisibles qui dégradent l'environnement. (Air, eau, sol) et qui perturbent l'équilibre des écosystèmes et peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine, animale et végétale.

I.2 Pollution de l'eau

La pollution de l'eau représente l'ajout de substances nocives ou de contaminants dans les eaux (rivières, lacs, océans, nappes phréatiques) qui altèrent leur qualité et perturbent leur équilibre écologique, présentant un risque pour les écosystèmes aquatiques et la santé humaine. [2]

I.3 Types de pollution

I.3.1 Pollution Naturelle

La pollution naturelle a rarement des conséquences sur les ressources en eau. Elle survient principalement lors d'événements naturels tels que les éruptions volcaniques, les déversements sous-marins d'hydrocarbures, ou lorsque l'eau entre en contact avec des

gisements minéraux, déclenchant des réactions de dissolution ou d'érosion, ce qui entraîne la libération de concentrations anormales de métaux lourds. [3]

I.3.2 Pollution Physique

La pollution physique de l'eau résulte de la présence de différentes particules qui rendent l'eau trouble [4]. Elle inclut les matières décantées, flottantes et non séparables. Elle englobe aussi la pollution thermique, qui réduit l'oxygène dissous, et la pollution radioactive, provenant de sources naturelles ou artificielles, notamment nucléaires. [5]

I.3.3 Pollution Biologique

La pollution biologique, en effet, résulte de la prolifération excessive d'organismes vivants dans un milieu donné. Elle peut avoir plusieurs causes, notamment une surcharge de nutriments dans les eaux (due aux rejets d'eaux usées ou d'engrais agricoles, par exemple), qui favorise le développement excessif d'algues et de micro-organismes. Ce déséquilibre peut induire une forte mortalité des autres organismes présents. Ce phénomène est souvent lié à des activités humaines, la prolifération de virus et de bactéries, les modifications de température dues aux rejets d'eaux chaudes [6].

I.3.4 Pollution Chimique

La pollution chimique des eaux provient de la libération de substances minérales toxiques dans les cours d'eau, telles que les nitrates, les phosphates, l'ammoniac, d'autres sels, ainsi que des ions métalliques [7].

I.4 Impacts de la Pollution des Eaux

Les colorants sont perceptibles dans l'eau même à de très faibles concentrations. Ils contribuent ainsi aux problèmes de pollution en générant une quantité importante d'eaux usées contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux usées constitue une source majeure de pollution dans l'écosystème [8].

I.4.1 Effet sur l'environnement

La pollution de l'eau a des conséquences majeures tant sur le plan environnemental que socio-économique. Sur le plan écologique, elle altère les milieux aquatiques, favorise l'eutrophisation et la croissance d'algues nuisibles, créant ainsi des zones mortes et mettant en péril la biodiversité. Les polluants s'accumulent dans les organismes, entraînant des maladies et des perturbations physiologiques. Sur le plan socio-économique, la pollution affecte la

pêche et le tourisme, causant des pertes financières importantes. La contamination de l'eau représente ainsi un enjeu majeur pour la durabilité et requiert des actions immédiates afin de préserver cette ressource vitale [9].

I.4.2 Effet sur la santé

La pollution de l'eau entraîne des problèmes de santé directs comme des irritations cutanées et des maladies liées à l'eau. Indirectement, elle pourrait causer des problèmes digestifs via la contamination de la chaîne alimentaire, et aggrave la propagation de maladies infectieuses due à de mauvaises conditions sanitaires. De plus, la pollution contribue à des problèmes respiratoires et à un mal-être général, affectant particulièrement la santé des femmes et des enfants. La pollution de l'eau crée ainsi une situation de santé publique préoccupante aux multiples conséquences [10].

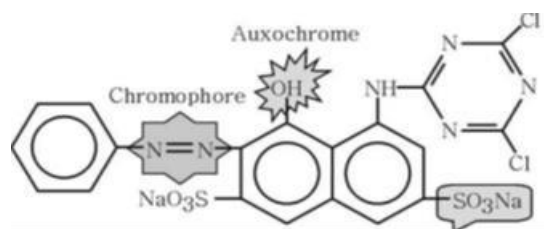
I.5 Colorant.

I.5.1 Définition

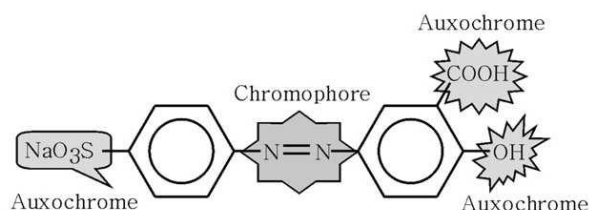
Un colorant est une substance utilisée pour altérer la couleur d'un matériau, en absorbant certaines longueurs d'onde de la lumière et en réfléchissant d'autres, ce qui produit une couleur visible. Il se distingue par sa teinte et sa capacité à s'adhérer au support. Cette adhésion repose sur une interaction particulière entre la molécule du colorant et celle du support, créant ainsi une liaison chimique stable. On distingue deux types de colorants: Ceux qui se dissolvent dans le solvant de teinture, généralement à base d'eau, et ceux dont les pigments sont insolubles et nécessitent l'ajout d'un liant pour être appliqués.

Le colorant possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation appelés auxochromes. Les chromophores sont des groupes aromatiques (électrons π délocalisés), conjugués (liaisons π), comportant des doublets non liants (électrons n) ou des complexes de métaux de transition.

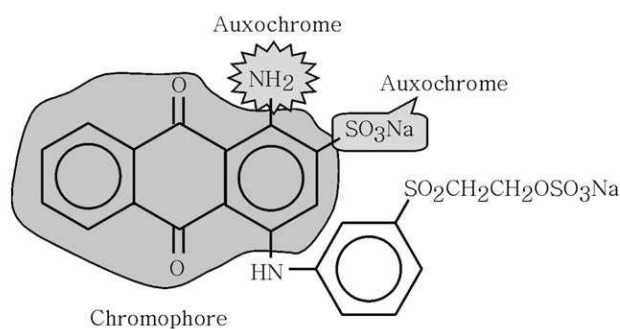
De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes [11] et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc...). La figure I.1 donne les principaux groupes chromophores et auxochromes utilisés en teinture et classés par intensité croissante [12].



Colorant azoïque: Rouge réactif 2



Colorant azoïque : jaune mordant 10



Colorant anthraquinone: Bleue de réactif

Figure I.1 Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones.

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [12].

groupes Chromophores	groupes Auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.5.2 Classification des Colorants

I.5.2.1 Classification Chimique

Les colorants sont classés chimiquement selon la nature de leur groupe chromophore (voir Tableau I.1), une caractéristique qui permet de les regrouper en plusieurs familles: les anthraquinoniques, les indigoïdes, les xanthènes, les phtalocyanines, ainsi que les nitrés et nitrosés.

I.5.2.2 Classification Tinctoriale

Dans le domaine des colorants, on distingue généralement deux types de classification : l'une chimique, qui est essentielle pour les producteurs, et l'autre basée sur les usages, qui est davantage utilisée par les teinturiers. Cette dernière classe les colorants en fonction de leur solubilité, leur affinité pour les fibres et la nature de leur fixation (ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalente). Les catégories tinctoriales sont, quant à elles, définies par les auxochromes et comprennent notamment, les colorants acides ou anioniques, basiques ou cationiques, de cuve, directe, mordants, réactifs, azoïques etc.. Nous présentons une définition concise seulement des colorants acides et basiques fréquemment utilisés.

- ***Les colorants acides ou anioniques***

Ces colorants sont très solubles dans l'eau en raison de la présence de groupes sulfonate ou carboxylate. Ils sont principalement utilisés pour la teinture des fibres animales (laine, soie) et certaines fibres synthétiques modifiées (comme le nylon et le polyamide) en milieu légèrement acide. Leur affinité avec les fibres textiles repose sur des liaisons ioniques entre la partie sulfonique acide du colorant et les groupes amino des fibres [13].

- ***Les colorants basiques ou cationiques***

Les colorants cationiques sont largement utilisés dans la teinture de l'acrylique, de la laine, du nylon et de la soie. Ces colorants comprennent différentes structures chimiques basées sur des groupes aromatiques substitués [13]. Ce groupe de colorants est considéré toxiques et peuvent provoquer des effets nocifs irritation de la peau, mutations et cancer [14]. Ces colorants sont également appelés colorants basiques et dépendent d'un ion positif, qui est généralement du chlorure d'hydrogène ou du chlorure de zinc. Généralement des complexes de chlorhydrate ou de chlorure de zinc [15]. Les colorants cationiques portent une charge positive dans leur molécule, ils sont en outre solubles dans l'eau et produisent des cations colorés.

I.5.3 Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations inférieures à 1mg/L. Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une cause majeure de pollution, d'eutrophisation et de perturbation dans la vie aquatique. En conséquence, cela représente un risque potentiel de bioaccumulation, illustré par le phénomène où une substance s'accumule dans un organisme lorsque celui-ci ne possède pas de mécanismes spécifiques pour empêcher son absorption ou pour l'éliminer après son ingestion. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les 23 concentrations initiales dans l'eau.

I.5.3.1 Toxicité des colorants synthétiques

Les rejets d'effluents textiles, chargés en colorants, polluent les rivières et sont toxiques pour les espèces animales, végétales et les micro-organismes, notamment en raison de la diminution de l'oxygène dissous. La faible biodégradabilité de ces colorants, due à leur structure complexe et leur poids moléculaire élevé, leur permet de persister longtemps dans le milieu. Ceci perturbe les mécanismes naturels d'autoépuration des cours d'eau, inhibe la croissance des végétaux aquatiques et cause la destruction de poissons et de micro-organismes, engendrant ainsi des conséquences importantes pour les écosystèmes [16].

I.5.3.2 Bio-accumulation

Lorsqu'un organisme ne possède pas de mécanismes adaptés pour prévenir la résorption d'une substance ou pour l'éliminer après son absorption, cette dernière va alors s'accumuler dans l'organisme. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides) [17].

I.5.3.3 Eutrophisation

La dégradation des colorants par les micro-organismes libère des nitrates et des phosphates, qui, en excès, deviennent toxiques pour la faune aquatique et peuvent altérer la potabilité de l'eau. Ces nutriments favorisent la prolifération excessive de plantes aquatiques

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique

ce qui conduit à un appauvrissement en oxygène en inhibant la photosynthèse dans les profondeurs et mettant en danger la vie aquatique [18].

1.5.3.4 Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation de matières organiques dans les cours d'eau provoque l'apparition de mauvais goûts, une prolifération bactérienne, des odeurs répugnantes et des colorations anormales. Les colorants, perceptibles par l'œil dès 5.10^{-6} g/L, interfèrent avec la transmission de la lumière, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques, en plus de leur aspect inesthétique.[18].

1.5.3.5 Normes de rejet des colorants

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le Tableau I.2 précise les limites algériennes de ces rejets.

Tableau I.2 Les limites algériennes de ces rejets [19].

Paramètre	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs Limites anciennes Installation
Température	°C	30	35
pH	.	6.5-8.5	6-9
DBO ₅	mg/L	150	200
DCO	.	250	300
Matière décantable	.	0.4	0.5
Matière non dissoute	.	30	40
Oxydabilité	.	100	120
Permanganate	.	20	25

I.6 Méthode de traitement des pollutions des eaux

I.6.1 Traitement physique

Les traitements physiques les plus utilisés sont le dégrillage et le tamisage. C'est le passage des eaux troubles à travers des grilles et des tamis pour éliminer les grands fragments.

Des traitements physico-chimiques de clarification tels la coagulation-floculation, la décantation, la filtration et l'adsorption sont aussi employés [20].

I.6.2 Traitement Biologique

L'épuration biologique des eaux consiste à la dégradation des polluants organiques par l'action des micro-organismes. Les procédés biologiques se divisent en deux catégories principales : **Aérobies**: Réalisés en présence d'oxygène. **Anaérobies** : Effectués en l'absence d'oxygène [12].

I.6.3 Traitement Chimique et Physico-Chimique

- **Traitement Chimique:**

Ils sont principalement utilisés pour éliminer par insolubilisation les composés minéraux gênants l'utilisation de l'eau, notamment : la dureté et le traitement chimique comprend la précipitation d'hydroxyde et la précipitation de sulfure, l'élimination des métaux lourds [21].

- **Traitement Physico-Chimique:**

Le traitement physico-chimique combine des processus physiques et chimiques pour traiter les eaux usées. La technique de coagulation permet d'éliminer des particules en suspensions, des colloïdes par déstabilisation selon la neutralisation de la charge de ces particules. La floculation a pour but de regrouper les particules présentes en suspension dans l'eau sous forme de floes [21].

I.7 Adsorption

I.7.1 Définition de l'Adsorption

L'adsorption est un processus interfacial physico-chimique réversible qui entraîne l'accumulation de substances solubles dans l'interface entre le solide et le liquide ou le solide et le gaz. L'adsorption se produit lorsque des substances chimiques se déplacent d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide en termes qualitatifs. Ainsi, il s'agit de la transition de l'état de dissous à celui d'adsorbé [22]

I.7.2 Nature d'Adsorption

Deux types d'adsorptions sont distingués en fonction de la nature des liaisons formées et de la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention : L'adsorption chimique et physique. [23]

I.7.2.1 L'Adsorption Physique (Physisorption)

L'adsorption physique se produit lorsque les forces maintenant l'adsorbat à la surface de l'adsorbant sont comparables à celles des forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption se distingue par : Une chaleur d'adsorption du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé. Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température. [24]

I.7.2.2 Adsorption Chimique (Chimisorption)

La chimisorption est souvent comparée à l'adsorption "activée" qui est contrôlée par une énergie d'activation. Ce phénomène implique la formation de liaisons chimiques de forte énergie entre l'adsorbant et l'adsorbat. La chimisorption se caractérise par sa capacité à fixer l'adsorbat de manière irréversible sur des sites spécifiques de l'adsorbant. [25]

I.7.3 Description du Mécanisme d'Adsorption d'un Colorant

L'adsorption est une méthode couramment utilisée pour éliminer les colorants et traiter les eaux résiduaires, reposant sur l'adsorption sélective des polluants par un adsorbant via des interactions spécifiques. Ce processus implique trois étapes [26]. **Diffusion externe** : transfert du soluté de la solution vers la surface externe des grains, influencé par les conditions hydrodynamiques. **Diffusion interne** : pénétration des particules dans les pores, dépendant du gradient de concentration. **Fixation sur les sites actifs**: adsorption des molécules sur la surface des pores.

Tableau I.3 : Différences entre physisorption et chimisorption [24]

Le processus	L'adsorption physique	L'adsorption chimique
Nature de liaison	Physique (Van Der Waals)	Chimique (covalente/ionique)
Température	Basse	Importante
Cinétique	Très rapide-réversible	Lente-irréversible
L'énergie d'activation	Non nécessaire	Importante
Individualité des molécules	Conservée	Non conservé (détruite)
Etat de surface	Adsorption en monocouche puis en multicouche	Adsorption en monocouche
Désorption	Facile	Difficile

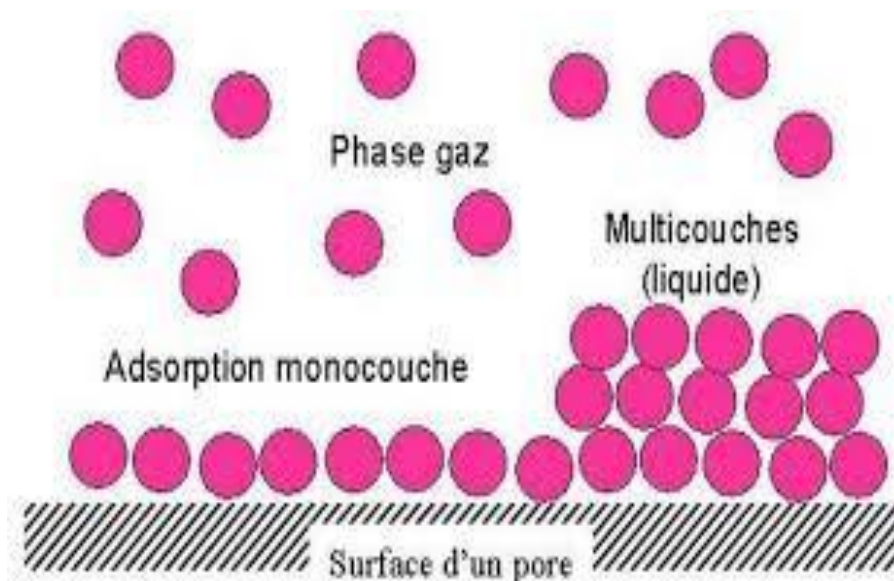


Figure I.2 Le Phénomène d'Adsorption

I.7.4 Facteurs qui influencent l'adsorption [26]

I.7.4.1 Masse

Il est important de déterminer la quantité minimale d'adsorbant requise pour éliminer un polluant dans le processus d'adsorption. En raison du coût élevé des adsorbants, il est conseillé d'opter pour un rapport optimal entre le l'adsorbat et l'adsorbant, afin d'optimiser l'efficacité tout en limitant le cout.

I.7.4.2 Concentration

L'influence de la concentration sur l'adsorption est significative. En général, à mesure que la concentration du polluant dans la phase liquide augmente, la quantité d'adsorbat fixé à la surface de l'adsorbant augmente également jusqu'à un certain point où la surface de l'adsorbant devient saturée. Ce phénomène est lié à la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant et à la saturation de ses sites actifs.

I.7.4.3 Température

L'influence de la température sur l'adsorption peut varier en fonction du type d'adsorption. L'**adsorption physique** est favorisée à des températures basses, car les forces de Van der Waals qui maintiennent l'adsorbat à la surface de l'adsorbant sont plus fortes à température plus basse, **adsorption chimique** est souvent favorisée par une température plus élevée. En effet, l'adsorption chimique implique des interactions plus fortes entre l'adsorbat et

l'adsorbant (liaisons chimiques), et l'augmentation de la température peut augmenter la réactivité des sites actifs, facilitant ainsi l'adsorption.

1.7.4.4 pH

Le pH est un paramètre crucial pour l'adsorption, car il influence la structure de l'adsorbant, les substances adsorbées et le mécanisme d'adsorption. En effet, la libération de protons H^+ par le matériau et le milieu entraîne la création de nouveaux sites d'échange et la formation de nouvelles espèces chimiques en solution.

1.7.4.5 La force ionique

La force ionique de la solution affecte les interactions électrostatiques entre les ions et la surface adsorbante. Une force ionique plus élevée peut atténuer l'attraction entre les ions et la surface, réduisant ainsi l'adsorption.

1.7.4.6 L'adsorbat

Il est essentiel de connaître les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat lors de son adsorption sur un adsorbant solide. La structure moléculaire joue un rôle clé dans la rétention des adsorbats, avec une rétention plus difficile pour des structures moléculaires volumineuses. De plus, l'adsorption peut être influencée par la composition de la solution, car plusieurs espèces peuvent concurrencer les sites d'adsorption, en particulier si elles possèdent des structures similaires.

I.8 Modélisation de la Cinétique d'adsorption

La détermination du mécanisme réactionnel repose sur l'ordre de la réaction. Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption, il est crucial d'étudier la cinétique, qui dépend de la vitesse de diffusion des particules de soluté dans l'adsorbant. Les modèles cinétiques les plus couramment utilisés sont :

I.8.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Dans ce modèle la vitesse de l'adsorption à instant t est relative à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e , et la quantité Q_t adsorbée à cet instant. L'adsorption est considérée comme une réaction réversible [27, 28]. Le pseudo-premier ordre est exprimé par l'équation de Lagergreen :

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

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

Q_t : est la quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) et K_1 : la constante de vitesse min^{-1}

L'intégration et l'application des conditions aux limites (à $t = 0$, $Q_t=0$ et à $t = t_e$, $Q_t=Q_e$), nous ont permis d'obtenir l'équation suivante :

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

I.8.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites. [29]

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{I.3})$$

Avec k_2 représente la constante de vitesse de modèle du pseudo-second-ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Après intégration, on applique les conditions aux limites ($t = 0$, $Q_t=0$ et à $t = t_e$, $Q_t=Q_e$), on obtient l'équation suivante

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

Pour une forme linéaire simplifiée l'équation (I.4) s'exprime comme suit :

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

Avec $H=K_2 Q_e^2$ la vitesse initiale d'adsorption son unité est en ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

I.8.3 Diffusion intra particulaire

La diffusion intra-particulaire constitue l'étape finale du processus d'adsorption. Le mécanisme d'adsorption peut être décrit à l'aide de ce modèle, dont l'équation a été formulée comme suit :

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

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

C : est une constante.

I.9 Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales décrivant la quantité d'adsorbat adsorbée (gaz ou liquide) par un adsorbant en fonction de la concentration ou de la pression. Elles permettent ainsi de déterminer le taux de recouvrement, d'identifier le type d'adsorption, et de choisir l'adsorbant optimal. [30]

I.9.1 Modélisation des équilibres d'adsorption

Plusieurs lois décrivent la relation entre l'adsorption et la pression du gaz à une température donnée. Ces lois permettent d'étudier et de modéliser les processus d'adsorption.

I.9.1.1 Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption sur des surfaces hétérogènes et en multicouche, développé par Freundlich en 1926, est un modèle empirique qui établit une relation exponentielle entre la distribution des sites actifs et la chaleur du processus d'adsorption. Cette relation est exprimée par l'équation (I.7) illustrée ci-dessous [31] :

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad \text{(I.7)}$$

Le coefficient K indique la capacité d'adsorption, tandis que $1/n$ représente l'hétérogénéité de la surface. Des faibles valeurs de $1/n$ (0,1 à 0,5) correspondent à une bonne adsorption, tandis que des valeurs plus élevées indiquent une adsorption modérée (0,5 à 1) ou faible ($1/n > 1$). C_e Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/L), Q_e : quantité du produit adsorbé à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

K_F et n : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement. L'équation linéaire de Freundlich est la suivante :

$$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad K_F \text{ au lieu } K \quad \text{(I.8)}$$

Avec : Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

K_F , n : Constante.

I.9.1.2 Modèle de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir, conçu en 1918, est souvent utilisé pour décrire l'adsorption en monocouche. Selon ce modèle, les sites actifs sont distribués de manière uniforme et homogène, et chaque site est thermodynamiquement équivalent. De plus, il est

supposé qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées et les sites voisins. L'équation qui décrit ce modèle d'adsorption est la suivante [32]

$$Q_e = \frac{Q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.9})$$

Avec : Q_e : est la quantité adsorbée par unité de poids à l'équilibre (mg/g), Q_L : est la quantité d'adsorption maximale d'une monocouche saturée (mg/g), C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l), La forme linéaire de l'équation (I.9) est la suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_L K_L} + \frac{1}{Q_L} C_e \quad (\text{I.10})$$

1.9.1.3 Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin repose sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption varie de manière linéaire en fonction du degré de recouvrement, ce qui découle des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. La forme linéarisée de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

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

Où 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 de gaz parfait (J/mol K) et la température (K).

1.9.2 Détermination des paramètres thermodynamiques

La température influe sur le phénomène d'adsorption. Ceci nous permet de déterminer les différentes fonctions thermodynamiques telle que, la variation de l'enthalpie standard ΔH° , de l'entropie standard ΔS° et de l'enthalpie libre standard ΔG° . Ces fonctions sont liées entre elles par les équations suivantes [32] :

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

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

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

R : Constante de gaz universelle, ($R=8.314$ J/mol K).

T la température (K).

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

I.10 Généralités sur les Adsorbants

L'adsorption étant toujours influencée par l'adsorbant, qu'il soit organique ou minéral, il est essentiel de disposer d'un adsorbant à la fois une grande capacité d'adsorption et une bonne cinétique. Un adsorbant optimal se caractérise par une petite taille de pores, un volume élevé de micropores, une porosité adéquate et une surface d'interaction importante. Les adsorbants industriels ont des surfaces spécifiques supérieures à 100 m²/g, pouvant atteindre plusieurs milliers de m²/g. Ils sont généralement microporeux (pores < 2 nm) ou méso-poreux (pores entre 2 nm et 50 nm), selon la classification de l'IUPAC. [29]

I.10.1 Adsorbants Synthétiques

Ces **adsorbants** sont des matériaux conçus artificiellement, capables d'attirer et de retenir certaines substances à leur surface, généralement des liquides ou des gaz. Ils sont couramment utilisés pour purifier, filtrer ou décontaminer l'eau ou l'air, en capturant des polluants ou des impuretés. Ces adsorbants peuvent être synthétisés à partir de divers matériaux, tels que des polymères, des résines ou des composés inorganiques, les zéolithes, les alumines activées, gels de silice. [30]

I.10.2 Adsorbants Naturels

Les adsorbants naturels, principalement issus de déchets agricoles, agroalimentaires et industriels, possèdent des propriétés intrinsèques favorisant une adsorption efficace. Citons par exemples. Les noyaux de fruits (olive, amande, abricot etc.), feuilles (lotus), déchets industriels (charbon de caoutchouc, moelle de bagasse), algues et chitine. Dans cette étude, on utilisera les noyaux de nèfles comme adsorbant naturel. [31]

I.10.3 Le néflier

Le néflier (ou *Mespilus germanica*) est un arbre fruitier originaire d'Asie occidentale et d'Europe. Le néflier a de nombreuses propriétés nutritives et médicinales.



Figure I.3 Image de l'arbre du néflier

1.10.3.1 Les noyaux de nèfles

Les noyaux de nèfles [33] présentent plusieurs caractéristiques qui les rendent potentiellement intéressants comme adsorbants :



Figure I 4 Vue détaillée des nèfles et de leurs noyaux

a-Abondance et faible coût : Ils sont un sous-produit de la consommation des nèfles, ce qui en fait une ressource renouvelable et peu coûteuse, contribuant à la valorisation des déchets organiques.

b-Richesse en matière organique : Les noyaux de nèfles sont principalement constitués de cellulose, d'hémicellulose, de lignine et de tanins. Ces composés organiques contiennent de nombreux groupes fonctionnels (hydroxyle, carboxyle, etc.) qui peuvent interagir avec différents types d'adsorbats.

c-Structure poreuse : Après traitement (activation), ils peuvent développer une structure poreuse, augmentant la surface de contact et donc la capacité d'adsorption.

d-Biodégradabilité : En fin de vie, ils sont biodégradables, ce qui est un avantage environnemental.

1.10.3.2 Composition

Les noyaux de nèfles sont [33] souvent riches en graisses. Les lipides dans les noyaux de nèfles représentent environ **20% à 30%** de leur poids sec. Ces graisses sont principalement des acides gras insaturés, dont l'acide linoléique. Ils contiennent également des glucides, sous forme de sucres simples et de fibres. La proportion de glucides peut varier, mais en général, les noyaux de nèfles pourraient contenir environ **40% à 50%** de glucides, principalement sous forme de fibres alimentaires. Les protéines représentent environ **5% à 10%** du poids des noyaux de nèfles. Ces protéines sont généralement en quantités modérées et varient d'un fruit à l'autre. Les noyaux de nèfles contiennent des minéraux essentiels, mais en faibles quantités, comme le potassium, le calcium, le magnésium et le fer sont présents. Les minéraux représentent environ **1% à 5%** du poids des noyaux de nèfles. Les noyaux de nèfles contiennent des composés bioactifs tels que des polyphénols, des flavonoïdes, et d'autres antioxydants. Cependant, la concentration exacte de ces composés dans les noyaux de nèfles n'est pas bien établie. On peut estimer que ces composés bioactifs représentent une petite proportion, peut-être **moins de 1%**, mais leur impact sur la santé peut être significatif en raison de leurs propriétés antioxydants et anti-inflammatoires

1.10.3.3 Utilisation

Les noyaux de nèfles peuvent être transformés en charbon actif, un matériau très performant pour l'adsorption, utilisé dans de nombreux domaines la filtration de l'eau, de l'air, le traitement des eaux usées qui est l'une des applications les plus prometteuses. Le charbon actif peut décontaminer les sols, adsorber des métaux lourds tels que le plomb, cadmium, mercure, chrome, etc. les colorants organiques provenant des industries textiles, par exemple, pesticides et médicaments.

I.11 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à La pollution des eaux qui constitue aujourd'hui une problématique environnementale majeure, particulièrement dans les pays en voie de développement où les rejets industriels ne sont pas toujours traités de manière adéquate. Parmi les principaux polluants, les **colorants synthétiques**, utilisés massivement dans l'industrie textile, représentent une menace sérieuse pour les écosystèmes aquatiques.

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique

Ces substances sont souvent **toxiques, non biodégradables** et **visuellement polluantes**, même à faibles concentrations. Leur **structure moléculaire complexe et stable** rend leur élimination particulièrement difficile par les méthodes de traitement conventionnelles telles que la précipitation chimique, l'oxydation ou la filtration membranaire. On raison de ces contraintes, des méthodes alternatives sont explorées, parmi lesquelles **l'adsorption** s'est imposée comme l'une des plus efficaces et économiques pour la **dépollution des eaux colorées**. Plus précisément, la **bio-adsorption**, qui repose sur l'utilisation d'adsorbants d'origine biologique, suscite un intérêt croissant. Cette technique présente de nombreux avantages : **faible coût, disponibilité des matériaux, caractère renouvelable**, et respect de l'environnement. Dans ce contexte, la **valorisation de résidus agricoles et de sous-produits agroalimentaires** constitue une approche doublement bénéfique : elle permet à la fois de réduire les déchets et de fournir des matériaux fonctionnels pour le traitement des eaux usées. Les **noyaux de nêfles** souvent considérés comme un déchet, renferment des composants carbonés susceptibles d'être transformés, par activation appropriée, en **charbon actif ou biochar**, doué de propriétés adsorbantes intéressantes. **Objectif du travail gras** Ce travail vise à qui se base sur l'ajustement des données expérimentales aux modèles cinétiques classiques (pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre, modèle de diffusion intraparticulaire). **L'étude thermodynamique** permettra de déterminer les trois fonctions d'état ΔG° , ΔH° , ΔS , qui nous donne une interprétation sur la nature du processus : **endothermique ou exothermique, spontané ou non et le désordre du système finalement une modélisation des isothermes d'adsorption** Ajustement aux modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin, etc., pour comprendre le mécanisme d'interaction entre le colorant et le bioadsorbant.

Ce travail a pour objectif aussi à l'ajustement des données expérimentales aux modèles cinétiques etc parler des isothermes avant les paramètres thermodynamiques

Enlever le gras

Chapitre II

Matériels Et Méthodes

II. Introduction

Le chapitre II est consacré à la description des matériaux utilisés ainsi que les principales techniques analytiques appliquées dans le cadre de cette étude. L'objectif de cette étude est d'évaluer l'efficacité d'un charbon actif préparé à partir de noyaux de nêfles pour l'élimination du colorant Cristal Violet (CV) en solution aqueuse. La préparation du charbon actif comprend plusieurs étapes qui seront décrites ultérieurement. Un protocole expérimental est ensuite proposé pour tester la capacité d'adsorption de ce charbon actif. Les expériences sont menées en faisant varier les différents paramètres tels que la masse, le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le pH, la température et la force ionique. L'absorbance est mesurée l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, elle permet d'évaluer l'efficacité du processus d'adsorption.

II.1 Réactifs appareillages et verreries

Tableau II.1: Appareillages, matériels et réactifs utilisés.

Appareillages	Verreries et petit matériel	Réactifs
Etuve (Mettler UFE 400)	Tubes à essai	Cristal violet
Balance analytique (OHRUSTM -PIONEER)	Béchers (100mL-250mL)	HCl, NaOH (0.1, 1N)
Plaque d'agitation magnétique et chauffante (VELP AREX) Four à moufle (vecstarfurnaces)	Erlenmeyer (250mL)	ZnCl ₂
Vibreux électrique (Stuart)	Burette graduée (25mL)	Bleu de méthylène, iode
pH mètre (STARTER 2100)	Entonnoir, verre de montre, spatule	
Centrifugeuse (SIGMA 1-6 P)	Pissette, propipette, mortier et pilon	
FT-IR (spectrophotomètre Perkin Elmer) DRX (BRUKER D8 ADVANCE)		

II.2 Choix de l'adsorbant (noyaux de nêfles)

II.2.1 Composition et Caractéristiques

Le tableau II.2 regroupe la composition, les caractéristiques des noyaux de nêfles ainsi que les propriétés du charbon actif dérivé de ces noyaux par un procédé d'activation et de carbonisation [33].

Tableau II.2: composition, caractéristique des noyaux de nêfles et propriétés du charbon actif dérive

Composition	Caractéristiques	Propriétés charbon actif
Lignine (30-40%)	Favorise la formation de pores lors de l'activation	Surface spécifique élevée (500–1200 m ² /g, selon la méthode d'activation).
Cellulose (20-30%)	Contribue à la structure fibreuse du charbon	Porosité développée (micropores et mésopores dominants).
Hémicellulose (15-25%)	Se décompose lors de la carbonisation, créant des pores	Groupes fonctionnels de surface (–OH, –COOH, C=O) favorisant l'adsorption des colorants comme le cristal violet.
Minéraux (Ca, K, Mg, etc.)	Peuvent influencer les propriétés d'adsorption	Capacité d'échange cationique (CEC) modérée à élever, utile pour l'adsorption des colorants cationiques.
Composés phénoliques	Potentiellement responsables de certaines interactions avec les polluants.	

II.2.2 Utilisation

La valorisation des noyaux de nêfles consiste à transformer un **déchet agricole peu utilisé en produit à haute valeur ajoutée**. Cela favorise une gestion durable des ressources et contribue à des solutions écologiques dans plusieurs domaines (environnement, énergie, matériaux). Les noyaux de nêfles (*Mespilus germanica*) représentent une biomasse lignocellulosique valorisable pour la production de charbon actif [33], en raison de leur richesse en carbone et de leur structure propice au développement d'une porosité adaptée à l'adsorption de polluants présents dans les eaux usées. Grâce à leur composition riche en carbone, ils peuvent être transformés par carbonisation en un matériau possédant de bonnes capacités d'adsorption [33]. Le charbon actif obtenu à partir de ces noyaux a montré une grande efficacité pour éliminer certains polluants présents dans l'eau. Des études ont démontré que ce type de biosorbant peut réduire significativement la concentration de substances indésirables dans les solutions aqueuses. Cette approche, basée sur la valorisation de déchets naturels, apparaît comme une solution durable, économique et écologique pour la dépollution des eaux.

II.2.3 Préparation du biomatériau

II.2.3.1 Adsorbant brut

Les noyaux de nêfles ont été soigneusement lavés à l'eau distillée pour éliminer les impuretés, puis séchés à l'air libre et à l'étuve à une température de 45°C pendant 2 heures et 30 minutes. Puis broyées à l'aide d'un broyeur électrique pour obtenir une poudre fine de couleur marron avec une odeur. Cette poudre est conservée dans des bocaux en verre secs.



Figure II.1 : Préparation de la poudre de noyaux de nêfles

Pour optimiser l'efficacité d'adsorption par rapport à l'adsorbant brut, nous avons modifié notre adsorbant à base de noyaux de nêfles. Nous avons procédé à une modification structurale en deux étapes en appliquant un procédé d'activation chimique dans le but

d'augmenter la porosité et d'introduire des groupes fonctionnels actifs à la surface du matériau. Cette étape a été suivie d'une activation thermique, effectuée à haute température sous atmosphère contrôlée, permettant de carboniser le matériau et d'optimiser sa structure poreuse. Ce procédé combiné vise à renforcer les propriétés adsorbantes du matériau en augmentant la surface spécifique et en améliorant l'accessibilité des sites actifs.

II.2.3.2 Paramètres de l'activation chimique et thermique

Afin d'obtenir un charbon actif présentant des performances optimales en adsorption, nous avons fait varier deux paramètres clés au cours de l'étape d'activation thermique à savoir la température et le temps de traitement. La température influence directement la décomposition thermique du matériau précurseur, la formation de la structure carbonée, ainsi que le développement de la porosité. Des températures plus élevées favorisent généralement une surface spécifique plus importante, mais peuvent également entraîner la destruction de certains pores si elles sont excessives. Le temps de traitement thermique, quant à lui, conditionne la durée d'exposition du matériau à la chaleur, ce qui peut affecter la stabilité des structures poreuses formées et la nature des groupes fonctionnels de surface. En ajustant soigneusement ces deux paramètres, nous avons pu optimiser les propriétés texturales et chimiques du charbon actif obtenu.

Activation chimique

L'activation chimique, permet l'obtention d'un meilleur développement des pores et une grande surface spécifique du charbon est assurée [34]. Dans ce travail, l'agent chimique utilisé est $ZnCl_2$.

Carbonisation

Il s'agit d'un procédé thermique qui consiste à chauffer une matière organique à une température élevée, sans présence d'oxygène, [34] afin d'obtenir du charbon. Cette technique, utilisée depuis des siècles, permet notamment de produire du charbon de bois à partir de végétaux ou d'autres substances organiques.

Tableau II.3: Influence de la température et du temps sur l'activation thermique

T (°C)	400	500	500	500	600
Temps(min)	60	30	60	120	60

II.2.3.3 Charbon actif

Pour améliorer l'efficacité de l'adsorbant, dans le traitement d'adsorption nous avons utilisé le procédé d'activation chimique et thermique pour modifier les noyaux bruts en un charbon actif pour optimiser la surface spécifique, la porosité ainsi que la fonctionnalisation de la surface du matériau. L'activation chimique a été effectuée en ajoutant l'agent chimique $ZnCl_2$ à 20g de poudre de noyaux de nêfles (Rim= 20g/20g). Lors de cette étape, les noyaux de nêfles préalablement broyés et séchés sont mélangés avec une solution de $ZnCl_2$ et 5ml d'eau distillée ultra pure. Ce contact de 12h permet au chlorure de zinc agent d'activation chimique de pénétrer dans la structure de la biomasse, modifiant sa composition interne. La pyrolyse est ensuite effectuée dans un four (Miditherm TH) chauffé en variant deux paramètres temps et température. Et refroidit à température ambiante. Puis le produit carbonisé a été ajouté à 500mL d'une solution d'acide chlorhydrique 0,2 N et a été porté à ébullition pendant 1 h à un chauffage à reflux. Ce mélange a été filtré et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée chaude afin d'éliminer les résidus et le chlore jusqu'à ce que la solution filtrée ne présente plus de risque pour la santé, Le lavage aide à éliminer les ions chlorure, neutraliser le pH du charbon. Le charbon actif ainsi obtenu est séché à l'étuve 12h à la température de $105^{\circ}C$ et conservé dans un flacon en verre pour caractérisation et processus d'adsorption.

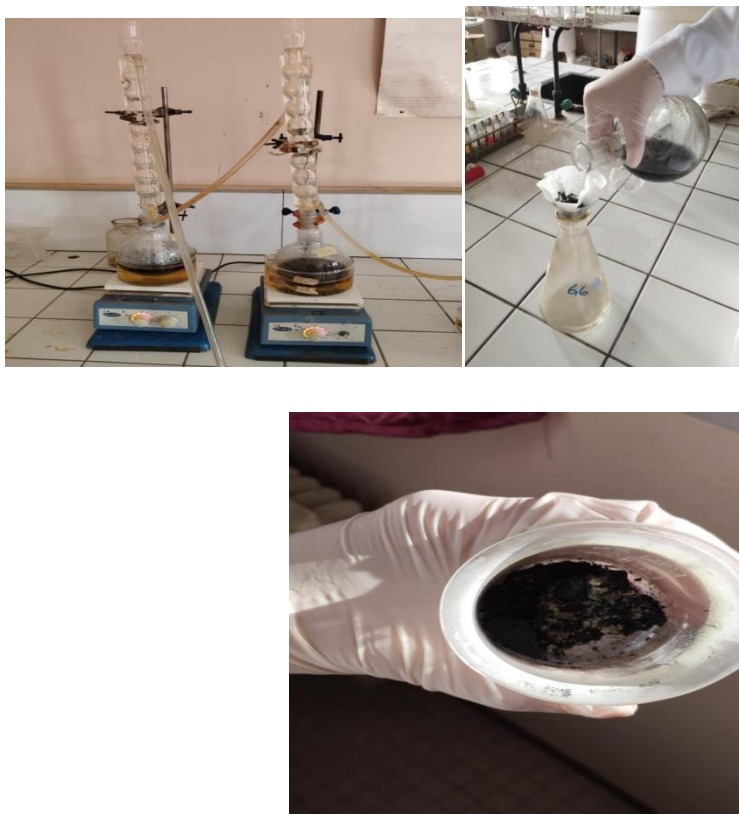


Figure II.2 : Processus d'activation chimique et thermique

II.3 Caractérisation

II.3.1 Spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode largement utilisée pour analyser la façon dont une solution absorbe la lumière dans les domaines de l'ultraviolet et du visible. Elle permet non seulement de déterminer la concentration d'un composé, mais aussi de mieux comprendre certaines de ses caractéristiques moléculaires, qu'il soit organique ou inorganique [35].

L'un des principes fondamentaux de cette technique est la loi de Beer-Lambert, parfois simplement appelée loi de Beer. Cette relation mathématique explique que l'absorbance d'une solution augmente proportionnellement avec la concentration du composé absorbant, ainsi qu'avec la distance parcourue par la lumière à travers la solution. La formule associée à cette loi s'écrit généralement sous la forme suivante [36].

$$A = \epsilon \times l \times C \quad (\text{II.1})$$

Où A est l'absorbance, ϵ le coefficient d'absorption molaire, l la longueur du trajet optique et C la concentration de la solution.



Figure II.4: Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

II.3.2 Analyse par spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une technique analytique largement employée pour identifier les composants d'un échantillon en analysant les vibrations des liaisons moléculaires dans la zone infrarouge du spectre électromagnétique. Elle est couramment utilisée dans des domaines variés comme la chimie, la biochimie, la pharmacologie, l'agroalimentaire ou encore la médecine, afin de caractériser les propriétés physico-chimiques des substances analysées [35, 36].



Figure II.5: Spectrophotomètre infra rouge

II.3.3 Analyse par diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse couramment utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux. Elle repose sur l'interaction des rayons X avec un échantillon, générant des pics de diffraction caractéristiques liés à l'arrangement des atomes dans le cristal. Ce phénomène est décrit par la loi de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{II.2})$$

Où

$$n=1$$

λ : est la longueur d'onde des rayons X

d : la distance entre les plans cristallins

Et θ : l'angle de diffraction.

Lorsque les rayons X rencontrent les plans atomiques d'un cristal, ils subissent une réflexion constructive, produisant des signaux détectables qui permettent de déterminer la structure du matériau[37].

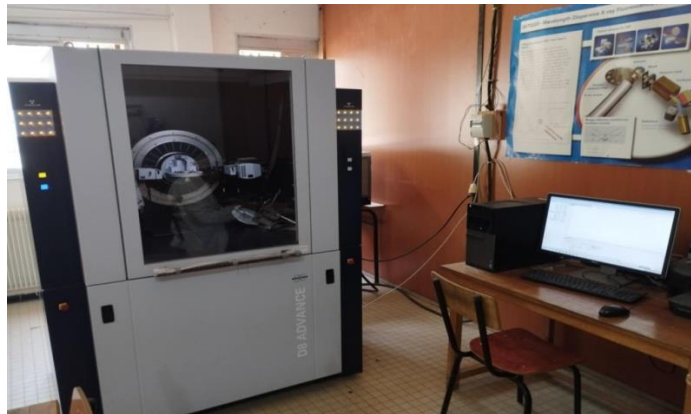


Figure II.6: Bruker D8 Advance : Diffraction X à Haute Résolution

II.3.4 Indice de Bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène (IBM) est défini par la capacité d'adsorption en mg du bleu deméthylène par 100 grammes du charbon actif. L'étude de l'indice de BM nous permet d'évaluer la surface disponible pour les adsorbants mésoporeux et macroporeux ce qui est synonyme de forte capacité d'adsorption de grosses molécules.

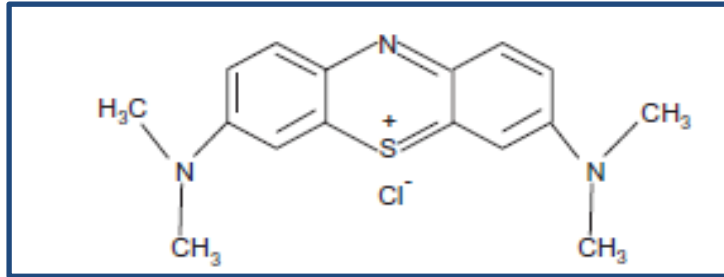


Figure II.7 : Structure chimique du bleu de méthylène.

Le mode opératoire utilisé est celui de la méthode du Centre Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique[38] (CEFIC, 1989).

- Peser **0.1g** de charbon actif déjà séché et broyé dans un tamis de **0.2 mm**.
- Introduire le charbon actif pesé dans un erlenmeyer de **250 ml**.
- Ajouter **100 ml** de solution de Bleu de Méthylène à **6,5 ppm**.
- Agiter le mélange pendant **20 minutes** à température ambiante.
- Filtrer le mélange pour éliminer le charbon actif.
- Mesurer l'absorbance du filtrat à $\lambda = 617 \text{ nm}$ à l'aide d'un spectrophotomètre.
- Les mêmes étapes sont répétées avec le brut.

La capacité d'adsorption du charbon actif est mesurée comme suit :

$$I_{BM} = \frac{(C_0 - C)V}{m_{CA}} \times 100 \quad (\text{II.3})$$

Avec :

I_{BM} : Capacité d'adsorption de bleu de méthylène (mg/100g) = indice de bleu de méthylène

C_0 : La concentration initiale du BM en mg/L

V : Le volume de la solution en mL

m_{CA} : Masse de charbon activé en g

C : Concentration de la solution en mg/L

II.3.5 Indice d'iode

L'indice d'adsorption d'iode est une mesure [39] utilisée principalement pour évaluer la capacité d'adsorption de matériaux poreux, notamment le charbon actif. Il donne une idée de la surface spécifique accessible aux petites molécules.

-Préparations des solutions nécessaires au test d'iode:

-Solution de diiode (I_2) 0,01 M: on dissout 1.6601g d'iodure de potassium KI dans environ 250 mL d'eau distillée. On verse 1.2691g de diiode I_2 « Riedel-de Haen » dans la solution de KI en mélangeant jusqu'à ce que le diiode se dissolve totalement, puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'à avoir 500 mL de solution.

- Solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ (0.1N) : dans une fiole jaugée de 1 L, on introduit 24.818g de thiosulfate de sodium penta hydraté $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ « Panreac », les dissoudre dans un peu d'eau distillée. On complète jusqu'au trait de jauge pour obtenir une solution 0.1N.

-Mode opératoire (dosage) La méthode utilisée est similaire à celle du Centre d'Étude de Déchets, qui a été ajustée pour s'aligner sur la méthode du CEFIC 1989 et la norme AWWA B 600-78, provenant des travaux de Mbaye (2009) [40]. Dans un bécher contenant 20 ml de solution diiode I_2 (0.01M), ajouter 0.2g de charbon actif, sous agitation pendant 4 à 5 minutes. Après filtrer. On effectue deux essais de dosage de 10 ml du filtrat par une solution de thiosulfate de sodium 0.1N. Le point équivalent est repéré lorsque la solution est transparente.

Solutions traitées:

-Le brut, le charbon actif calciné à différentes températures (400°C, 500°C, 600°C) pendant une heure

-Charbon actif traités thermiquement à 500 °C pendant 30, 60 et 120 minutes

-La quantité de I_2 adsorbée (indice d'iode) est donnée par la relation II.4:



Figure II.8: Filtrat d'iode.

$$Q_{I_2} = \frac{(C_0 - \frac{C_{thio}V_{eq}}{2V_{I_2}}) \times M_{I_2} \times V_{ads}}{m_{CA}} \quad (II.4)$$

Avec: Q_{I_2} La capacité d'adsorption de I_2 en mg/g

C_0 la concentration initiale de I_2 (mol/L)

V_{ads} Le volume de la solution (mL)

M_{I_2} La masse molaire de I_2 (g/mol.)

m_{CA} masse de charbon activé en g

C_{thio} concentration de la solution de $Na_2S_2O_3$ (mol/L)

V_{eq} le volume équivalent dans le dosage (mL); V_{I_2} le volume d'iode dosé (mL).

II.3.6 Détermination de la densité apparente

La densité apparente: également appelée masse volumique apparente, désigne la masse d'un matériau sec par unité de volume total[40]. Ce (faire un espace) volume comprenant non seulement la matière solide elle-même, mais aussi l'ensemble des pores ou vides présents dans le matériau. Elle prend en considération à la fois la phase solide du matériau et l'espace occupé par les pores internes (ou interstitiels), qu'ils soient ouverts ou fermés. Cette grandeur physique est généralement exprimée en (kg/m^3) et diffère de la densité réelle (ou masse volumique réelle), qui ne considère que la masse de la matière solide en excluant les vides internes. Pour la mesurer nous avons considéré le mode opératoire suivant.

Mode opératoire

-Prendre une éprouvette graduée de 10 mL vide et propre, puis mesurer sa masse à l'aide de la balance analytique. Noter cette masse (m_1).

-Remplir ensuite l'éprouvette avec le charbon actif en poudre (dont les particules ont un diamètre $\leq 0,2$ mm) jusqu'au repère des 10 mL, sans tasser le matériau.

-Peser de nouveau l'éprouvette contenant le charbon actif et noter la nouvelle masse (m_2).

La formule suivante permet de calculer la densité apparente du produit :

$$D = \frac{p_r - p_v}{V} \quad (\text{II.5})$$



Figure II.9: Mesure de la densité apparente.

Avec D : est la densité apparente

P_r : Poids de l'éprouvette remplis (g)

P_v : Poids de l'éprouvette vide (g)

V: le volume de l'éprouvette (mL)

II.3.7 Détermination du taux d'humidité

Quand un solide est en contact avec l'air, il se régénère sous l'influence d'une certaine humidité[40]. Pour déduire le taux de cette humidité ; la procédure consiste à mettre 1g de charbon actif dans une étuve à 100°C, et la repeser plusieurs fois à différents temps jusqu'à obtenir une masse non variable. La quantité d'eau piégée dans l'intérieur du matériau est calculée par la relation suivante :

$$H\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{II.6})$$

Avec: H% : La teneur en humidité

m_i : La masse initiale (1g)

m_f : La masse finale (poids constant après séchage) en g.

II.3.8 Le pH de Point de charge nulle (pH_{PZC})

Le point isoélectrique (point zéro charge) « pH_{pzc} » est le point pour lequel la charge du potentiel de l'adsorbant est nulle sur sa surface [41, 42]. La présence des ions H_3O^+ et OH^- peut affecter la charge de surface du matériau :

- en milieu acide (excès de H_3O^+): $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ la surface d'adsorbant est protonée par les H_3O^+ donc elle est **positive**, l'adsorbant est attracteur aux substances chargées négativement.
- en milieu basique (excès de OH^-): $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ la surface d'adsorbant est déprotonée par les OH^- donc elle est **négative**, l'adsorbant est attracteur aux substances chargées positivement.

II.4 Préparation de la solution d'adsorbat

On prépare une solution mère de Cristal violet (CV) avec une concentration de 0.1g/L de la manière suivante :

- On pèse 100 mg de Cristal violet poudre, qu'on verse dans une fiole jaugée de 1000mL.
- On verse un peu de l'eau distillé et agiter jusqu'à la dissolution de colorant.
- Puis en complet par l'eau distillé jusqu'à le trait de jauge.



Figure II.11: Solution Cristal violet 100 ppm

II.4.1 Caractérisation de l'adsorbat

Le cristal violet, aussi appelé violet de gentiane, est un colorant appartenant à la famille des violets de méthyle[43]. Il est principalement utilisé comme outil de diagnostic dans la célèbre méthode de coloration de Gram en bactériologie. Cette technique permet de distinguer les bactéries Gram positives, qui retiennent bien le colorant, fournissant ainsi des informations précieuses pour orienter le diagnostic et le choix du traitement. En plus de son rôle en microbiologie, le violet de gentiane possède des propriétés antiseptiques reconnues, notamment pour traiter le muguet buccal chez le nourrisson, une infection provoquée par le champignon *Candida* [44].

Le Cristal Violet, aussi connu sous les noms de Basic Violet 3, violet de gentiane ou violet de méthyle 10B, est un colorant synthétique de type cationique appartenant à la famille des triarylméthanes. Il est utilisé dans de nombreux domaines : en dermatologie, en médecine vétérinaire, comme additif dans l'alimentation des volailles pour limiter la propagation des parasites intestinaux et des champignons, mais aussi dans l'industrie textile et l'impression sur papier, où il sert à teindre les tissus ou imprimer des motifs [45,46].

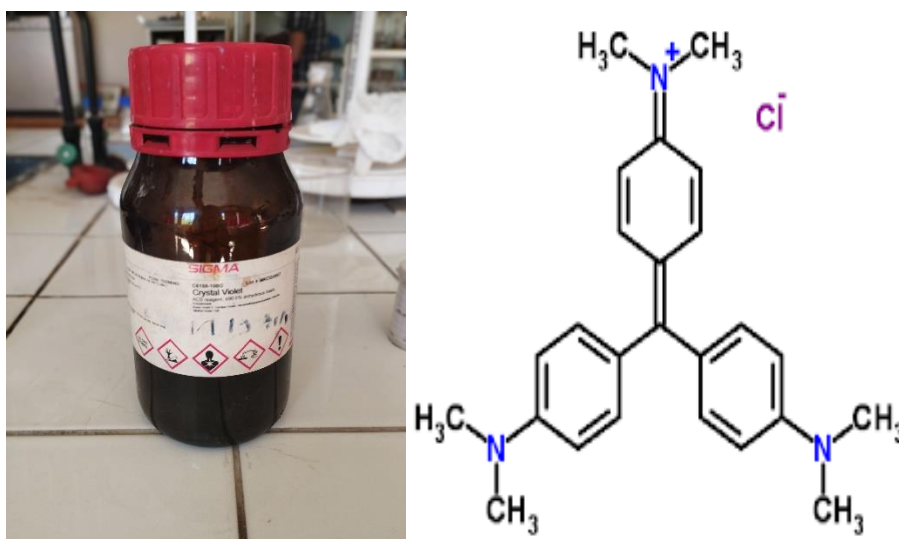


Figure II.12: Structure de Cristal violet

Tableau II-4 : Les principales caractéristiques physico-chimiques du Cristal violet [43-46].

Colorant	Cristal violet
Appellation chimique	chlorure de méthylrosaniline
famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{25}H_{30}N_3Cl$
Masse molaire (g/mol)	407.98
Solubilité dans l'eau à 25°C(g/L)	4
Point de fusion (°C)	215
Pureté (%)	≥ 90
pH	5.9
λ max (nm)	590
pKa	0.8

Etude de l'adsorption

Dans le cadre de ce travail, plusieurs essais ont été réalisés afin d'optimiser les conditions favorables à une meilleure adsorption du CV. L'objectif était d'étudier l'influence de divers paramètres sur le rendement d'élimination du colorant, notamment la quantité d'adsorbant, la concentration initiale de la solution, le pH, la vitesse d'agitation, la température ainsi que la force ionique. Pour l'ensemble de ces études, l'échantillon celui de 2h à 500°C à été sélectionné en raison de ses performances supérieures en adsorption lors des tests du bleu de méthylène et de l'iode, indiquées par ses indices BM et I_2 élevés. Le tableau suivant récapitule les conditions expérimentales adoptées pour chaque paramètre étudié

A la fin des études, on prélève un volume de 5 ml de la solution qui va être centrifugée pendant 10 min (à 5500 rpm). Après dilution par un facteur de 10, on mesure l'absorbance par le spectrophotomètre UV-visible.

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

Tableau II-5 : Conditions opératoires des paramètres influençant l'adsorption.

Conditions optimales	Influence de la masse d'adsorbant	Influence de la concentration +effet de contact	Effet du pH	Effet de vitesse d'agitation	Effet de Température
-C ₀ =100ppm -V = 50 ml -Temps=3h -m _{ads} = 30 mg -V _{agit} = 150rpm -Facteur de Dilution : F =10	m (mg) : 1, 3, 5,10, 15, 20,25, 30, 35, 100, 200. pH _{solution} = 6.21 T _{ambiante} =20±2°C	C ₀ (mg/L): 25, 50, 100, 200. Temps :0-3h pH _{solution} = 6.23 T _{ambiante} =20±2°C	pH : 1, 3, 5, 7, 9, 11, 12. T _{ambiante} =20±2°C	V _{Agitation} (rpm) : 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500. pH _{solution} = 6.21 T _{ambiant} e=20°C	T (°C) : 10, 20, 30, 40,50 ,60. pH _{solution} = 6.21



Le rendement d'adsorption R_{ads} du colorant CV est déterminé par la relation

$$R_{ads} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 = \frac{A_0 - A_t}{A_0} * 100 \quad \text{(II.7)}$$

Avec : C₀ et A₀ : sont la concentration et l'absorbance à t=0

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

La quantité absorbée Q_t (mg/g) du colorant (CV) au moment t a été exprimée par la relation (II.8)

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{II.8})$$

Avec : C_0 et C_t : sont respectivement la concentration initiale et à l'instant en mg/L

V : volume de la solution en L

m : la masse de l'adsorbant en g

II.5 Cinétique d'adsorption

Les essais de cinétique d'adsorption ont été réalisés à l'aide d'un agitateur de type vibreur électrique fonctionnant à une vitesse de 150 tr/min. L'étude porte sur l'élimination du colorant cristal violet (CV) à l'aide de charbon actif. Pour ce faire, des volumes de 250 mL de solution de CV, préparés à différentes concentrations initiales (25, 50, 100 et 200 mg/L), ont été introduits dans des erlenmeyers de 250 mL, chacun contenant 0,15 g de charbon actif.

Les mélanges ont été agités pendant une durée de 3 heures à une température constante de 22 ± 2 °C. À des intervalles de temps déterminés, des aliquotes de 5 mL ont été prélevées, centrifugées pour éliminer les particules solides, puis diluées selon un facteur de dilution de 10. L'absorbance de chaque échantillon a ensuite été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre, afin de suivre l'évolution de la concentration résiduelle en CV au cours du temps.

CHAPITRE III
Résultats Et Discussions

III. Introduction

Dans Ce chapitre on présente les résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption du colorant cationique cristal violet (CV) à l'aide d'un charbon actif élaboré à partir de noyaux de nêfles. L'étude porte sur l'influence de divers paramètres opératoires sur le processus d'adsorption, suivie d'une analyse cinétique et des isothermes d'adsorption. Enfin, les paramètres thermodynamiques du système ont été déterminés afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués.

III.1 Procédé de préparation de l'adsorbant

III.1.1 Influence du temps et de la température de carbonisation

Afin d'optimiser la performance du charbon actif, nous avons étudié l'influence de deux paramètres clés: la température de carbonisation (400, 500 et 600 °C) et la durée de traitement (30 minutes, 1 heure et 2 heures). L'objectif était d'identifier les conditions opératoires offrant le meilleur rendement de préparation du charbon actif à partir des noyaux de nêfles.

✚ Etude de l'effet de temps de carbonisation

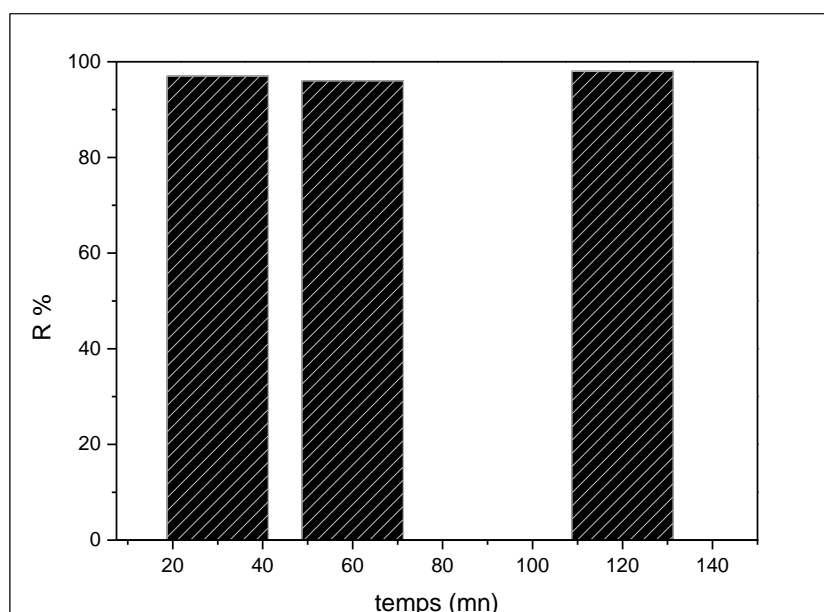


Figure III.1: Influence du temps de carbonisation sur le rendement de la pyrolyse

L'expérience montre que le rendement de la pyrolyse croît avec l'augmentation du temps de carbonisation. En effet, plus on laisse le matériau chauffer longtemps, plus il est bien transformé, donc on récupère un peu plus de charbon c'est pour ça que le rendement à 2 heures est légèrement plus élevé qu'à 30 minutes ou 1 heure. Mais si on chauffe trop longtemps, on peut aussi perdre du charbon, donc il y a une durée optimale à ne pas dépasser [47].

✚ Etude de l'effet de température de carbonisation

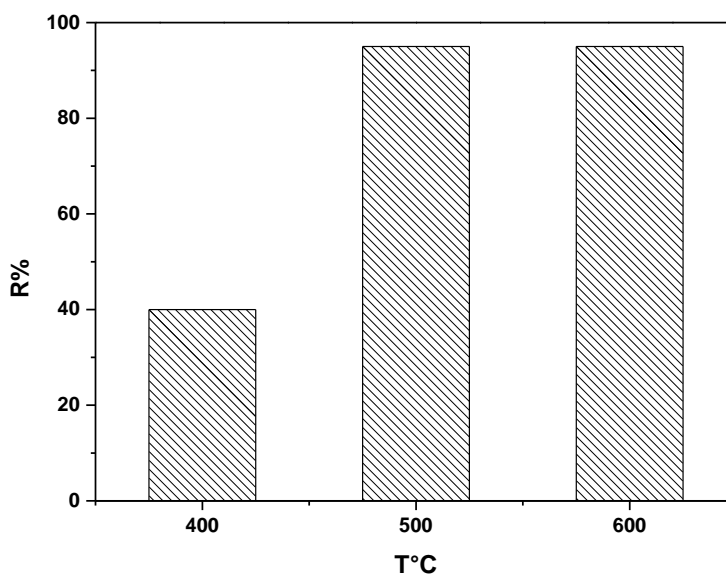


Figure III.2: Influence de la température de carbonisation sur le rendement de la pyrolyse.

On remarque que le rendement de pyrolyse augmente entre 400 °C et 500 °C, ce qui s'explique par une décomposition plus complète des constituants thermiquement stables de la biomasse, notamment la lignine. Cette dégradation libère davantage de composés volatils et favorise la formation de charbon [48]. En revanche, à 600 °C, le rendement reste pratiquement constant, car la majorité des réactions de décomposition ont déjà eu lieu à 500 °C.

III.1.2 Caractérisation de l'adsorbat et adsorbant

III.1.2.1 Adsorbat

Le spectre d'absorption UV-visible du cristal violet a été enregistré dans la gamme spectrale de 400 à 900 nm. L'analyse de ce spectre a permis d'identifier la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale du colorant, soit une valeur de $\lambda_{\max}=590$ nm, indiquant la transition électronique principale responsable de la coloration intense du

composé. Cette longueur d'onde caractéristique a été utilisée comme référence pour les mesures d'adsorption ultérieures. (Figure III.3)

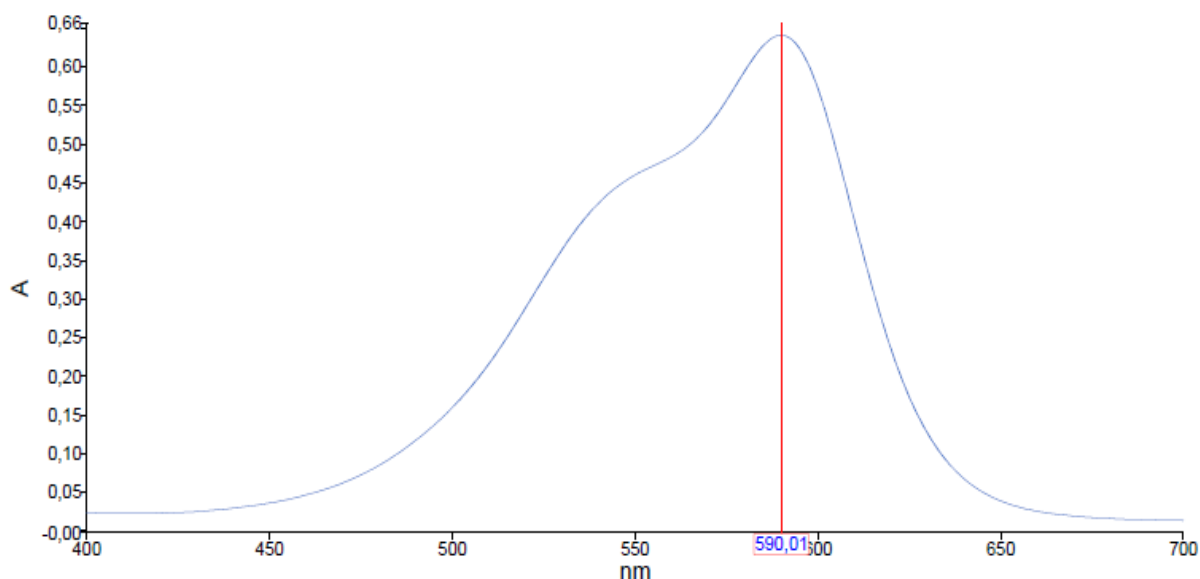


Figure III.3: Détermination de la longueur d'onde maximale du CV

La courbe d'étalonnage du CV a été déterminée par dilutions successives d'une solution mère de 100 ppm. Les mesures d'absorbance à $\lambda_{\max} = 590$ nm ont permis d'établir une relation linéaire entre concentration et absorbance, avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0,99929$). Cette courbe a servi au calcul des concentrations lors des essais d'adsorption (Figure III.4).

III.1.2.2 Adsorbant

L'adsorbant a été caractérisé à l'aide des indices de bleu de méthylène et d'iode. L'indice de bleu de méthylène évalue la capacité d'adsorption des mésopores, tandis que l'indice d'iode reflète la présence de micropores. Ces paramètres permettent d'estimer l'efficacité du charbon actif pour l'adsorption de molécules organiques.

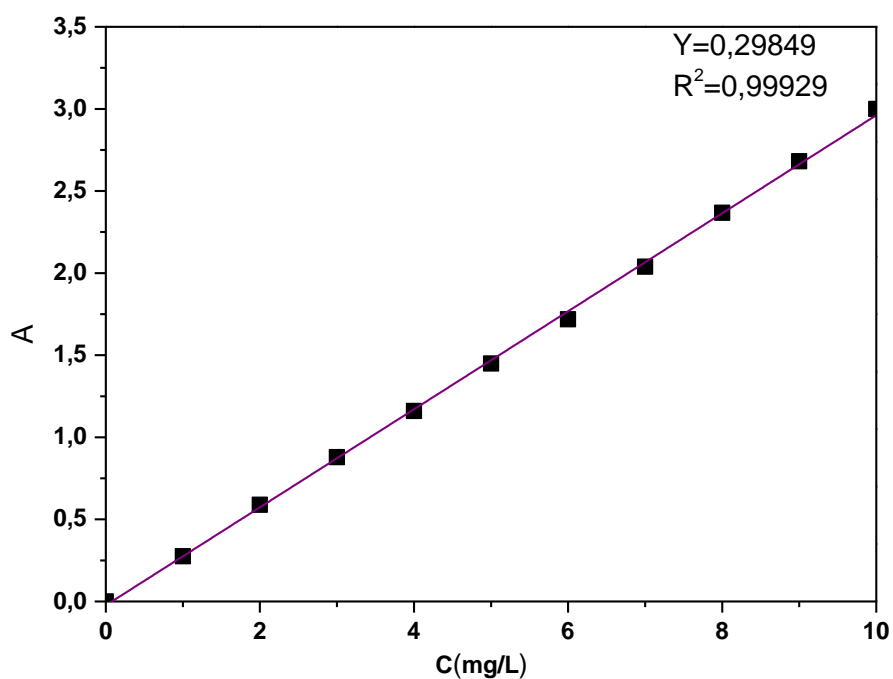


Figure III.4: Courbe d'étalonnage du colorant CV à 590 nm.

-Indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène IBM est calculé par la relation (II.3), les résultats sont représentés dans la figure III.5

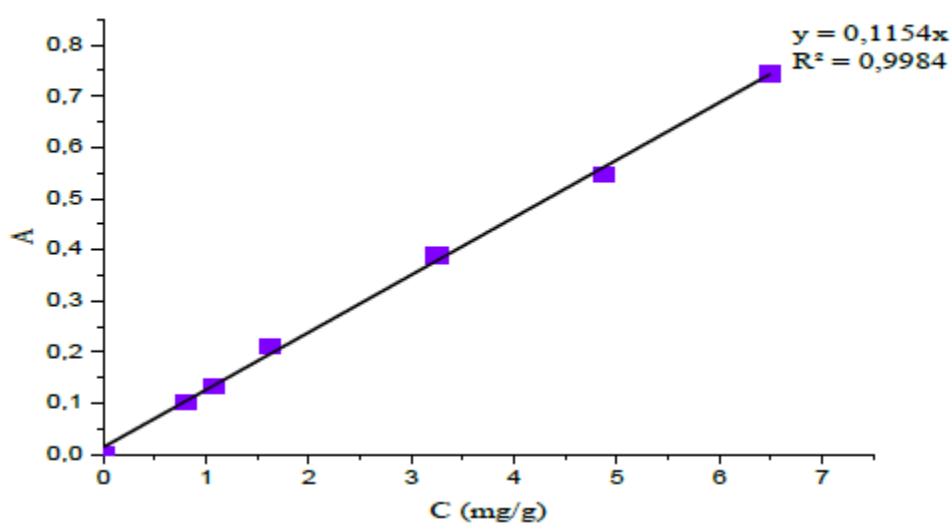


Figure III.5 Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

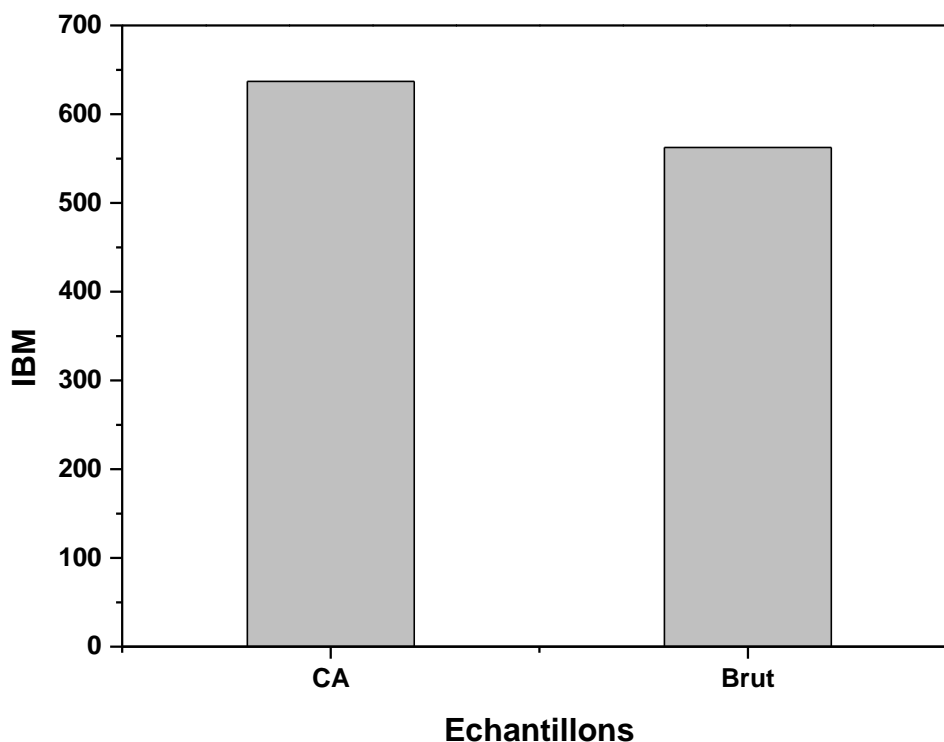


Figure III.6: La capacité d'adsorption du BM sur le brut et charbon actif dérive.

Nous constatons que la capacité d'adsorption du bleu de méthylène, exprimée par l'indice de bleu de méthylène (IBM), est relativement élevée pour le charbon actif préparé à partir de noyaux de nêfles. Elle atteint une valeur de 637 mg/g, ce qui montre un bon développement de la porosité, notamment des macropores et mésopores impliqués dans l'adsorption des molécules de grande taille (CV). En comparaison, l'adsorbant brut présente un indice inférieur (IBM = 562,47 mg/g), ce qui confirme l'effet bénéfique du traitement d'activation sur les propriétés adsorbants du matériau [49]. L'augmentation de l'IBM après activation indique une amélioration de la surface spécifique et de l'accessibilité des sites actifs du charbon.

Indice d'iode

L'indice d'iode est calculé par la relation (II.4), la figure III.6 résume les résultats de cette étude : Pour le premier test d'iode, la température a été maintenue constante à 500 °C, tandis que le temps de traitement a été varié (30 minutes, 60 minutes et 120 minutes). Il a été observé que la quantité maximale d'iode adsorbée, soit **247,45 mg/g**, a été atteinte après **2 heures** de traitement. Cette augmentation de la capacité d'adsorption avec le temps s'explique par une

activation plus prolongée du matériau, permettant le développement d'une structure poreuse plus favorable à l'adsorption.

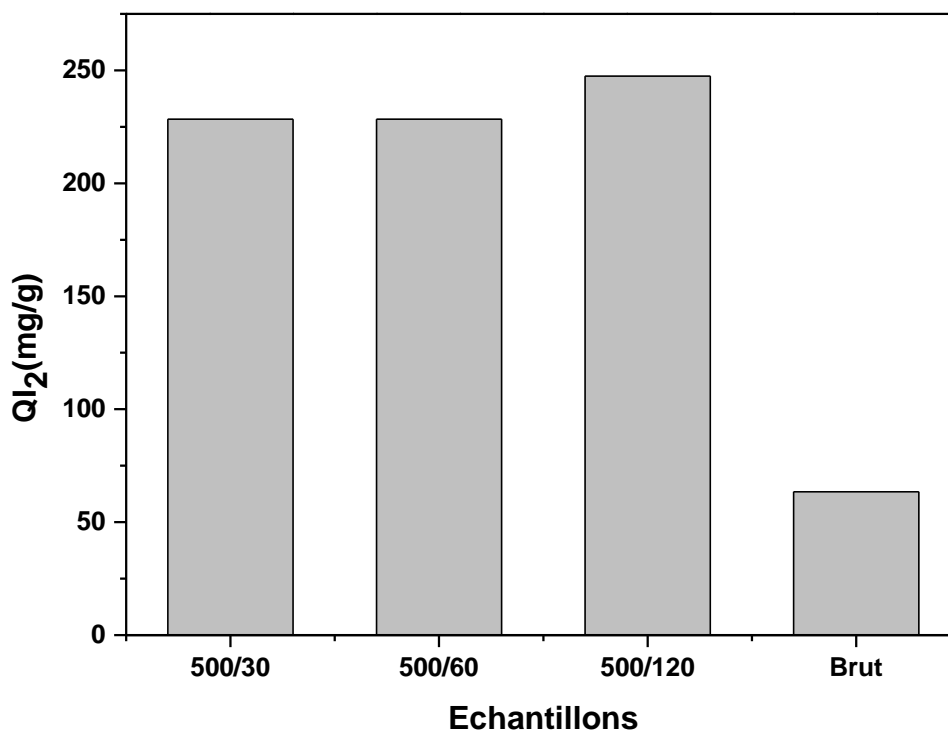


Figure III.7 : Effet du temps de carbonisation à 500 °C sur la capacité d'adsorption de l'iode

Dans l'expérience qui a suivi la température de carbonisation a été modifiée (400 °C, 500 °C et 600 °C), tandis que le temps de traitement a été maintenu constant à 1 heure. Les résultats ont montré que la quantité d'iode adsorbée la plus élevée a été obtenue à 400 °C. Cette observation suggère qu'à cette température, la structure du charbon activé présente une porosité optimale, favorable à l'adsorption de l'iode. En revanche, l'augmentation de la température au-delà de 400 °C pourrait entraîner une obstruction partielle des pores ou une dégradation des structures favorables à l'adsorption, réduisant ainsi la surface spécifique accessible [50].

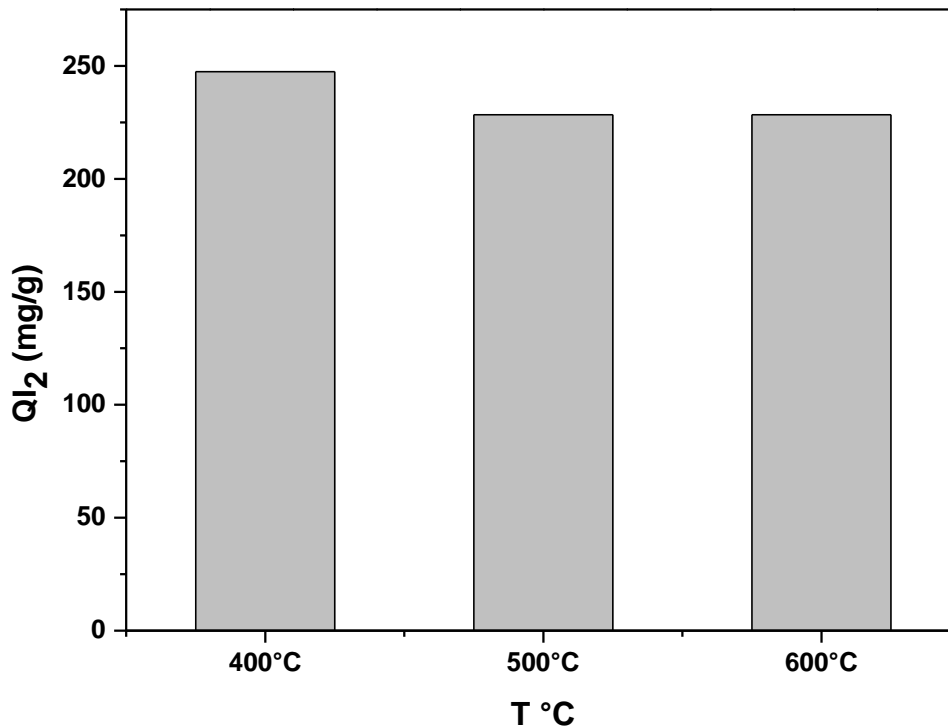


Figure III.8 : Effet de la température de carbonisation sur la capacité d'adsorption de l'iode

III.2 Caractérisation de l'adsorbant

III.2.1 Détermination de la densité apparente :

La densité ou masse volumique apparente du notre charbon actifnotée « D » est déterminée par la relation (II.5).

Éprouvette de 10 mL vide = 45.3483g

Éprouvette de 10 mLremplie par CA = 48.8027g

$$D = \frac{P_r - P_v}{V} \Rightarrow D = \frac{48.8027 - 45.3483}{10} = 0.3454$$

✚ Détermination du taux d'humidité

La teneur en humidité est déterminée à l'aide de la formule (II.7) avec : $m_i = 1$ g et $m_f = 0.9623$ g

$$H\% = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times 100 \Rightarrow H\% = \frac{1 - 0.9623}{1} \times 100 = 3.77\%$$

III.2.2 Le pH de Point de charge nulle (pH_{PZC})

Le point isoélectrique influe dans le processus d'adsorption [51]. Les résultats obtenus pour la détermination du pH_{PZC} sont tracés sous la forme de $pH_f - pH_i$ en fonction du pH_i selon la figure III.9.

L'intersection de la courbe représentant $\Delta pH = pH_f - pH_i$ en fonction du pH_i avec l'axe des abscisses permet de déterminer le **point de charge nulle (pzc)** de l'adsorbant, qui est ici égal à **2**.

Lorsque le pH du milieu est **supérieur à 2**, la surface de l'adsorbant devient **déprotonée**, en raison de l'action des ions hydroxyles (OH^-), et acquiert ainsi une **charge négative**. Dans ce cas, l'adsorbant aura tendance à **attirer les espèces chargées positivement** (cations). Inversement, lorsque le pH est **inférieur au pzc ($pH < 2$)**, la surface est **protonée**, ce qui lui confère une **charge positive**, et elle sera alors favorable à l'adsorption d'**espèces chargées négativement** (anions). Ce concept est fondamental pour comprendre les interactions électrostatiques entre l'adsorbant et le polluant.

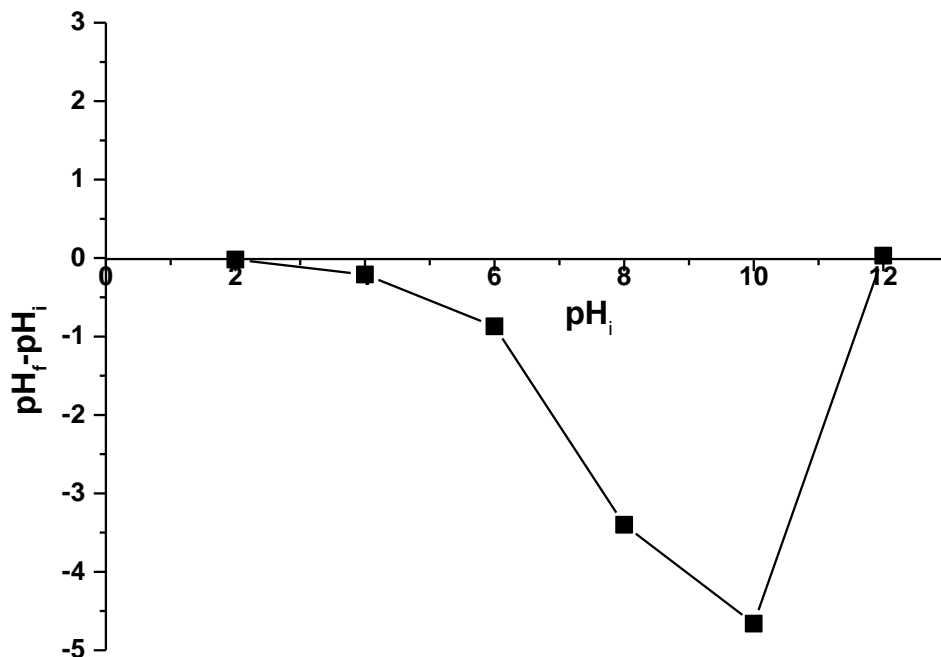


Figure III.9 : Détermination du pH au point zéro de charge

III.2.3 Spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été effectuée au sein du laboratoire de chimie inorganique et environnement » sur le spectrophotomètre Perkin Elmer. Elle permet de mettre en évidence les fonctions présentes dans notre matériau à partir des vibrations spécifiques des liaisons chimiques présentes dans le matériau.

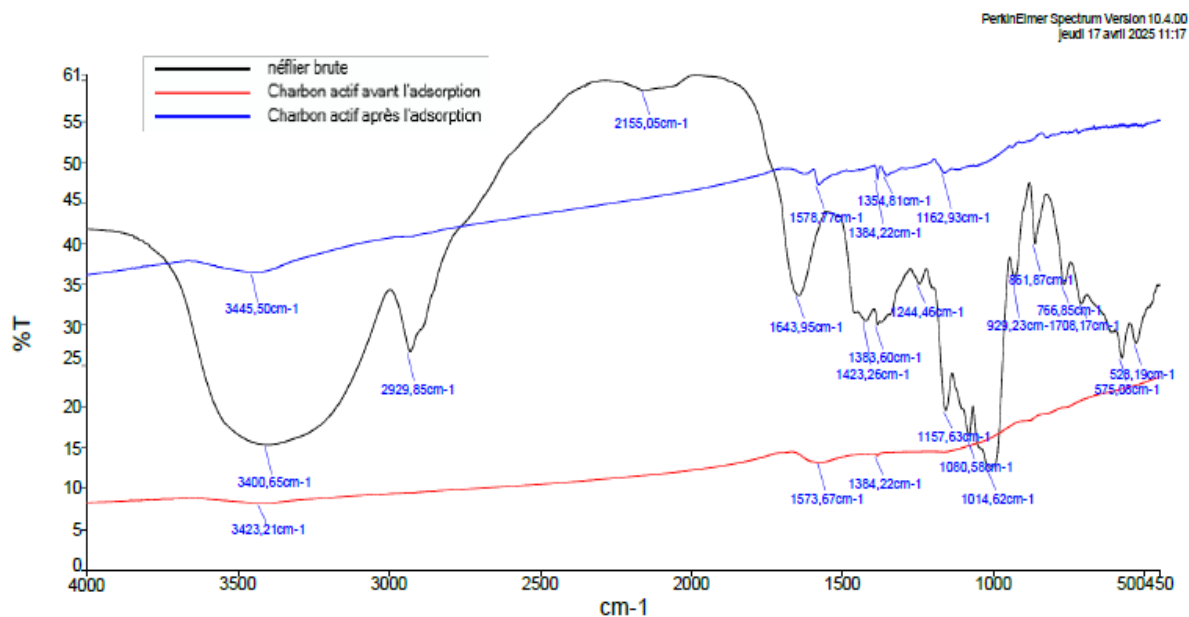


Figure III.10: Spectres FTIR des noyaux de nêfles, charbon actif dérive avant et après adsorption

-L'analyse infrarouge de l'adsorbant brut (poudre des noyaux de nêfles), présente plusieurs bandes caractéristiques identifiées par spectroscopie IR, indiquant la présence de divers groupes fonctionnels.

-Une bande large à 3400.65cm^{-1} caractéristique des groupements hydroxyles présents dans les acides phénoliques et les flavonoïdes.

- Une bande étroite entre 2800 à 3000cm^{-1} , plus précisément à 2929.85cm^{-1} caractéristique des groupes méthyle ($-\text{CH}_3$) et méthylène ($-\text{CH}_2-$) présents dans les structures aliphatiques.

-Les triterpènes et certains glycosides contiennent des groupes carbonyles, qui apparaissent généralement dans la région de 1600 à 1800cm^{-1} , plus exactement à 1578.7cm^{-1}

-Groupes aromatiques (C=C):les flavonoïdes, qui sont des composés aromatiques, présentent des bandes d'absorption dans la région de 1450 à 1600 cm^{-1} , caractéristiques des vibrations de valence C=C aromatique

-Le spectre IR du charbon dérivé des noyaux de nêfles présente plusieurs bandes caractéristiques, notamment :

Une bande à **3421.23 cm^{-1}** , attribuée aux vibrations O–H (groupes hydroxyles, humidité résiduelle ou groupes phénoliques),

Une bande à **1573.67 cm^{-1}** , indiquant la présence de groupes carbonyles (C=O).

-Des bandes autour de **1400–1300 cm^{-1}** , à 1384.22 cm^{-1} plus précisément correspondant aux vibrations C–O ou aux groupes carboxyliques,

Le spectre du charbon actif après adsorption du CV montre plusieurs modifications par rapport à celui du charbon brut, indiquant l'interaction entre les groupes fonctionnels du charbon et les molécules de l'adsorbat :

Un léger déplacement de la bande vers **~1600 cm^{-1}** , généralement associée aux vibrations C=C aromatiques, peut être observée, suggérant l'interaction π – π entre les structures aromatiques du charbon et du colorant.

-Détection ou l'accentuation de bandes autour de **~1480–1500 cm^{-1}** peut être liée aux cycles aromatiques du cristal violet adsorbé.

-Une bande vers **~1250–1300 cm^{-1}** pourrait indiquer des vibrations C–N, caractéristiques des groupes amines présents dans CV.

-La diminution de l'intensité de la bande O–H à **~3400 cm^{-1}** peut signaler l'implication des groupes hydroxyles dans le processus d'adsorption par liaison hydrogène.

-Des modifications dans la région **1000–1100 cm^{-1}** (C–O ou C–N) peuvent refléter des interactions chimiques ou physiques avec l'adsorbat.

III.2.4 Diffraction des rayons X

La caractérisation structurale de l'adsorbant a été réalisée par l'analyse de diffraction des rayons X (DRX), sur un appareil (Bruker D8 Advance), équipé d'un tube anodique Cu $K\alpha_1$ à focale longue ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), fonctionnant à 40 kV et 40 mA. Les mesures ont été effectuées sur une plage 2θ de 5 à 70°, en mode de balayage couplé $2\theta/\theta$, avec un pas de 0,02° et une vitesse de balayage de 0,5 s par pas. En utilisant un logiciel de mesure de « DIFFRAC. Measurement Center » et un logiciel d'interprétation de « DIFFRAC.SUITE EVA » avec une Data Base.

Le diffractogramme suivant représente le résultat de l'analyse effectuée (Figure III.11) :

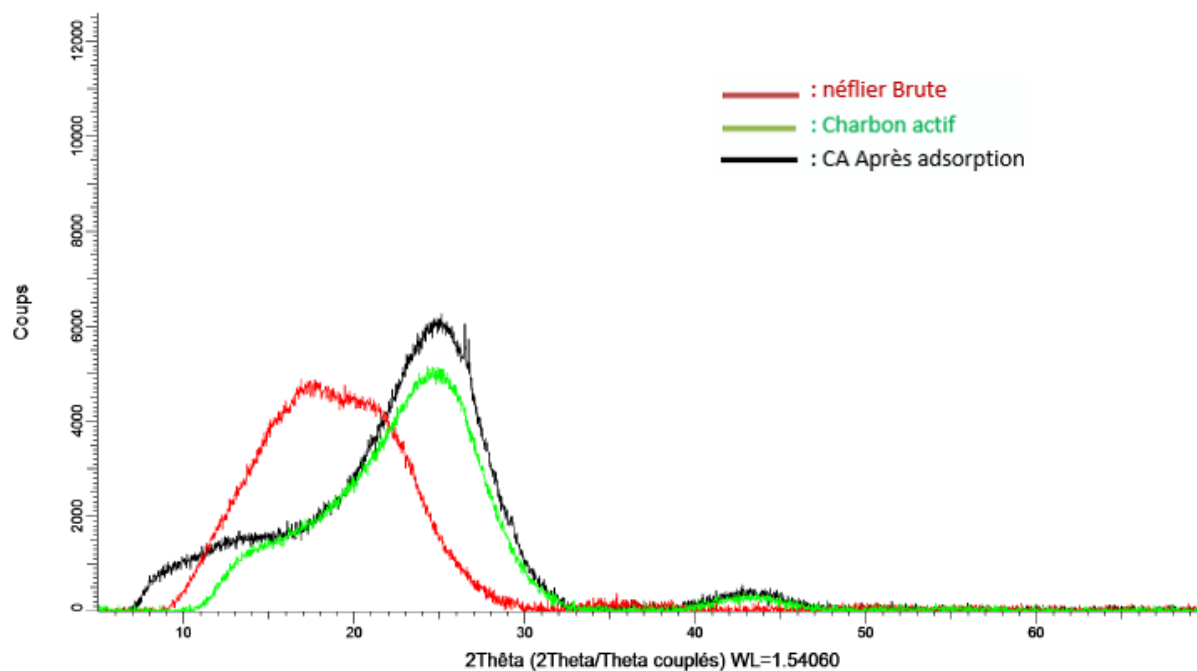


Figure III.11 Caractérisation structurale par DRX des noyaux de nêfles et du charbon actif avant et après processus d'adsorption

La présence d'une bande large dans les spectres de diffraction des rayons X des trois échantillons (brut charbon actif avant et après adsorption) à un angle de diffraction de $2\theta=24^\circ$, suggère que ces échantillons ont une structure cristalline amorphe similaire. Cependant, il est important de noter que la présence d'autres pics à des angles de diffraction différents, mais faiblement pour être détectés, ne peut être exclue. Pour le brut un matériau naturel comme un noyau de nêfle, des pics de cellulose, hémicellulose, lignine [52] peuvent apparaître (généralement avec des pics vers $\sim 16^\circ$, $\sim 22^\circ$). Puisqu'il a été **activé thermiquement ou chimiquement**, il peut y avoir des pics de **carbone graphitisé, silice, oxydes métalliques** si des cendres minérales sont présentes.

-**Avant activation** : structure très amorphe, large bande vers 20° .

-**Après activation thermique ($>400^\circ\text{C}$)** : apparition possible de pics correspondant à du **carbone graphitique** « une forme spécifique de carbone qui possède une structure cristalline organisée en couches planes d'atomes de carbone »

III.3 Adsorption du cristal violet sur le charbon actif sélectionné : influence des paramètres sur l'adsorption

Dans cette partie, nous présentons les résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption du colorant (CV) sur un CA élaboré à partir de noyaux de nêfles. Le matériau a été activé chimiquement à l'aide du chlorure de zinc ($ZnCl_2$), puis soumis à un processus de carbonisation. Les performances d'adsorption obtenues sont analysées afin d'évaluer l'efficacité de ce charbon actif comme adsorbant pour le traitement des eaux colorées.

III.3.1 Effet de masse

Parmi les paramètres influençant l'efficacité de l'adsorption, la dose de charbon actif joue un rôle essentiel, car elle détermine non seulement le degré d'élimination du contaminant, mais permet également d'estimer le coût du traitement par unité de volume. Dans cette étude, des volumes de 50 mL de solution aqueuse de cristal violet, de concentration initiale $C_0=100\text{ppm}$, ont été mis en contact avec différentes masses de charbon actif, variant de 1 à 200mg. Les mélanges ont été agités pendant 180 minutes, durée préalablement optimisée, afin d'évaluer l'effet de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption. Le rendement d'adsorption augmente au début de l'adsorption, la surface de l'adsorbant est largement disponible avec de nombreux sites actifs libres [53]. Les molécules ou ions du soluté peuvent facilement se fixer sur ces sites, ce qui entraîne une augmentation rapide du rendement d'adsorption .avec la masse de charbon actif atteignant 92 % pour une masse $m=100\text{ mg}$, en raison de la disponibilité accrue des sites actifs. Au-delà de cette dose, un plateau est observé, suggérant une saturation des sites ou une limitation par la concentration en solution correspondant à la capacité maximale d'adsorption du charbon actif.

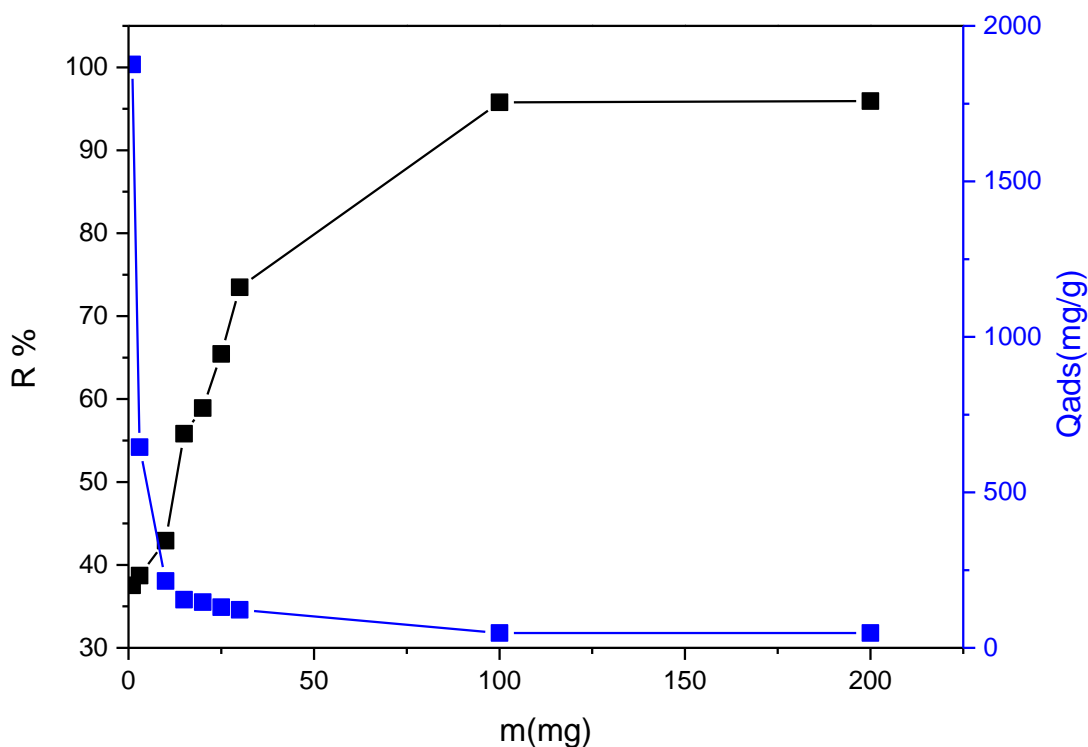


Figure III.12 Variation du taux d'adsorption et de la quantité adsorbée en fonction de la masse de l'adsorbant variant entre (1-200 mg) pour une concentration du CV $C_0=100$ ppm, un temps de contact=180mn, $T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=6.21$.

III.3.2 Effet de la température

La température joue un rôle déterminant dans le processus d'adsorption [42], car elle influence à la fois la mobilité des molécules adsorbées en solution aqueuse et les caractéristiques de surface de l'adsorbant. L'effet de la température a été évalué à une concentration initiale de colorant cristal violet (CV) $C_0=100$ ppm, dans un domaine de températures allant de 10 à 60 °C. Comme le montre la figure III.13, l'augmentation de la température de 10 à 60 °C entraîne une élévation significative du taux d'élimination du CV, passant de 83,54 % à 94,49 %. Cette amélioration de la capacité d'adsorption avec la température suggère que le processus est de nature endothermique, indiquant une plus grande affinité entre l'adsorbant et le colorant à des températures plus élevées.

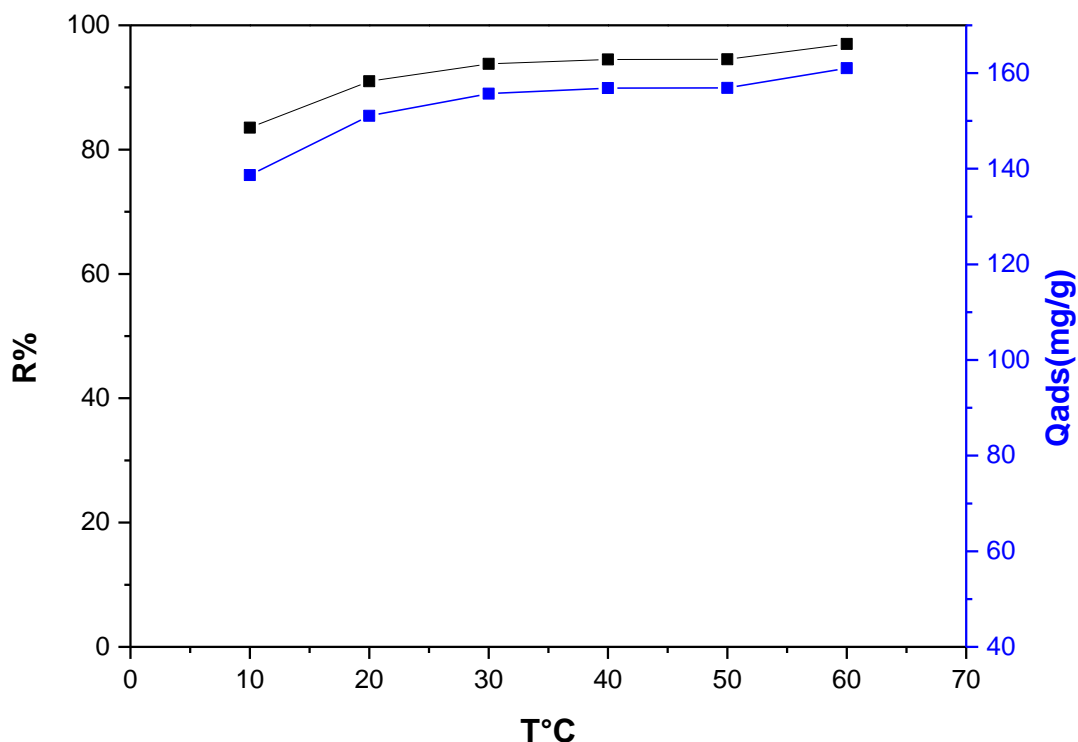


Figure III.13: Variation de la température de (10-60°C) sur le rendement d'adsorption et la quantité adsorbée, $m_{\text{adsorbant}} = 30 \text{ mg}$, concentration du CV $C_0 = 100 \text{ ppm}$, un temps de contact = 180 mn et $\text{pH} = 6.21$ et $V_{\text{agitation}} = 150 \text{ rpm}$.

III.3.3 Effet de la force ionique

L'effet de la force ionique de la solution est essentiel dans les interactions électrostatiques et non électrostatiques entre l'adsorbat et la surface adsorbante. Il est donc pertinent d'étudier l'influence de la concentration en sel afin de mieux comprendre son effet sur le phénomène d'adsorption. Dans cette étude nous avons varié la concentration de NaCl de 0-1 mol/L, les autres paramètres expérimentaux telles que la concentration initiale du colorant, masse d'adsorption, temps de contact, température et pH ont été fixés à 100 mg/L, 30 mg, 180 min, 20°C et 6.23, respectivement. L'effet de la force ionique est montré dans la figure III.14. Le rendement d'adsorption du cristal violet par le charbon actif dérivé des noyaux de nêfles augmente initialement lorsque la concentration en NaCl augmente de 0 à 0,1 mol/L. Cette étape correspond probablement à une amélioration de l'adsorption liée à l'effet d'**écran ionique**, où les ions Na^+ et Cl^- réduisent la répulsion électrostatique entre les molécules chargées du cristal violet et la surface de l'adsorbant, favorisant ainsi leur fixation. Entre 0,1 et

0,9 mol/L de NaCl, le rendement se stabilise, formant un plateau. Cette absence de variation suggère que la majorité des sites actifs sur le charbon actif sont saturés ou que l'augmentation des ions en solution n'apporte plus de bénéfice significatif à l'adsorption, probablement en raison d'un équilibre entre forces attractives et compétitions ioniques. Enfin, lorsque la concentration en NaCl atteint 1 mol/L, on observe une nouvelle augmentation du rendement d'adsorption. Ce phénomène pourrait s'expliquer par des interactions spécifiques entre les ions et le système adsorbant-adsorbé.

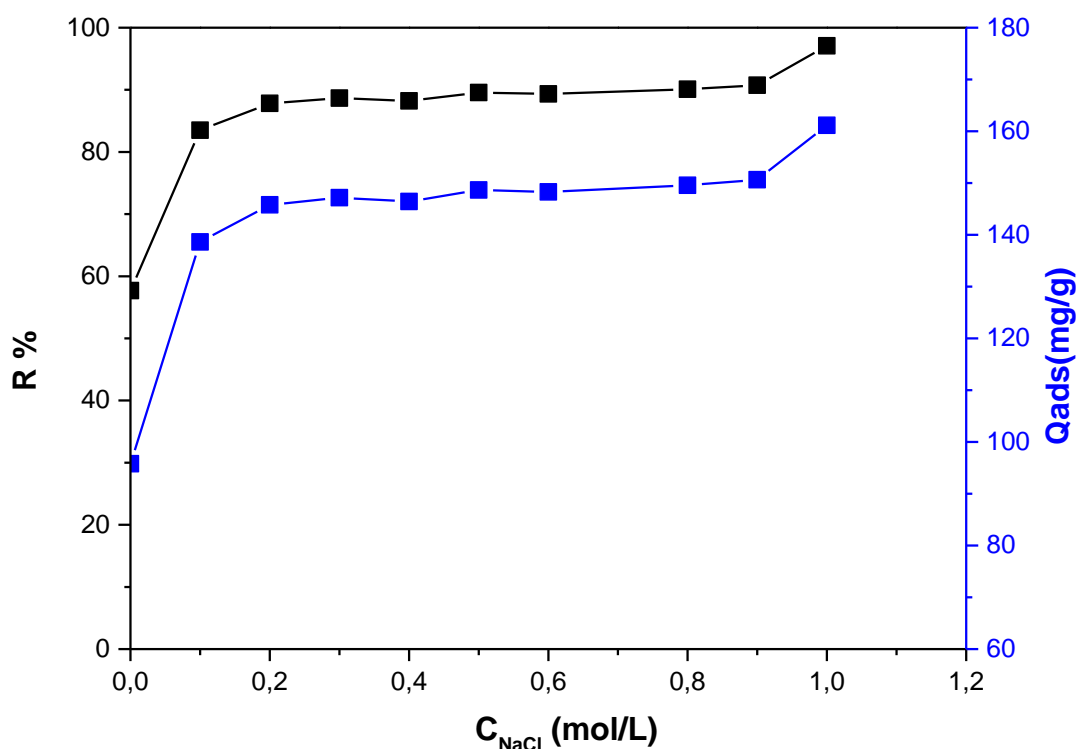


Figure III. 14 Effet de la force ionique (C_{NaCl} 0-1 mol/L) sur le rendement et la capacité d'adsorption du CV de concentration $C_0=100\text{ppm}$, un temps de contact= 180mn , $m_{\text{adsorbant}}=30\text{ mg}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.23$ et $V_{\text{agitation}}=150\text{ rpm}$.

III.3.4 Effet de la vitesse d'agitation

L'agitation joue un rôle crucial dans le processus d'adsorption. Elle s'implique dans la répartition de l'adsorbé au sein du matériau adsorbant et dans la détermination de la quantité d'adsorption maximale. L'agitation favorise l'homogénéisation de la solution et facilite le transfert des particules d'adsorbé de la solution vers la phase solide.

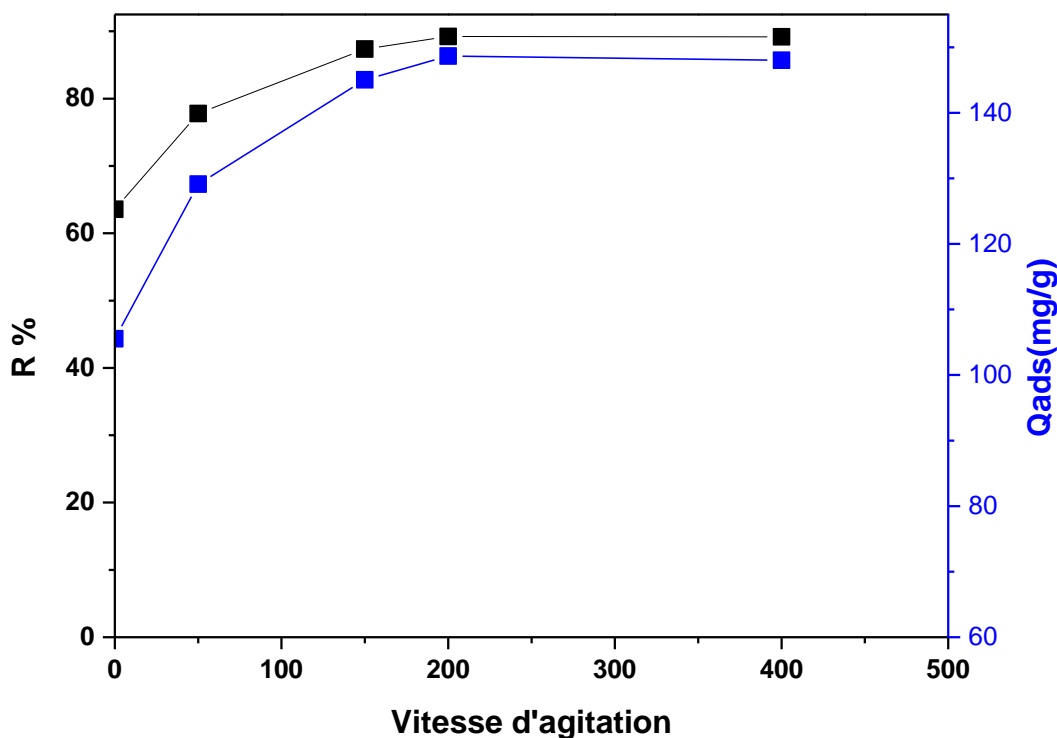


Figure III.15 Influence de la vitesse d'agitation (0-500 rpm) sur l'efficacité d'adsorption du CV de concentration $C_0=100\text{ppm}$, $m_{\text{adsorbant}}=30\text{mg}$, un temps de contact=180mn.

Nous avons étudié l'influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination (CV), en la faisant varier de 0 à 500 rpm pour une solution à une concentration de 100 mg/L et un temps de contact de 3 heures. Les résultats sont présentés dans la figure III.15. On observe une augmentation progressive du taux d'élimination avec la vitesse d'agitation. En l'absence d'agitation (0 rpm), le rendement d'adsorption est de 63,57 %, tandis qu'il atteint 90,15 % à 500 rpm. Cette amélioration peut être attribuée au fait qu'à faible agitation, l'adsorbant tend à s'accumuler au fond du récipient, réduisant la surface de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. En revanche, à des vitesses d'agitation plus élevées, le mélange devient plus homogène, ce qui facilite le transport des molécules de CV vers les sites actifs à la surface de l'adsorbant. Cela améliore le transfert de masse et, par conséquent, le rendement d'adsorption.

III.3.5 Effet du pH

Le pH de la solution joue un rôle déterminant dans le processus d'adsorption. Il influence non seulement la capacité d'adsorption de l'adsorbant, mais également le degré d'ionisation des

espèces présentes en solution ainsi que la dissociation des groupes fonctionnels situés sur les sites actifs de l'adsorbant. En raison de la forte réactivité des ions hydrogène (H^+) et hydroxyle (OH^-), leur présence peut interférer avec l'adsorption d'autres ions, rendant le pH un paramètre crucial à contrôler. Afin d'évaluer l'effet du pH sur l'adsorption du cristal violet (CV), des essais d'adsorption ont été menés en faisant varier le pH de la solution entre 3 et 12.

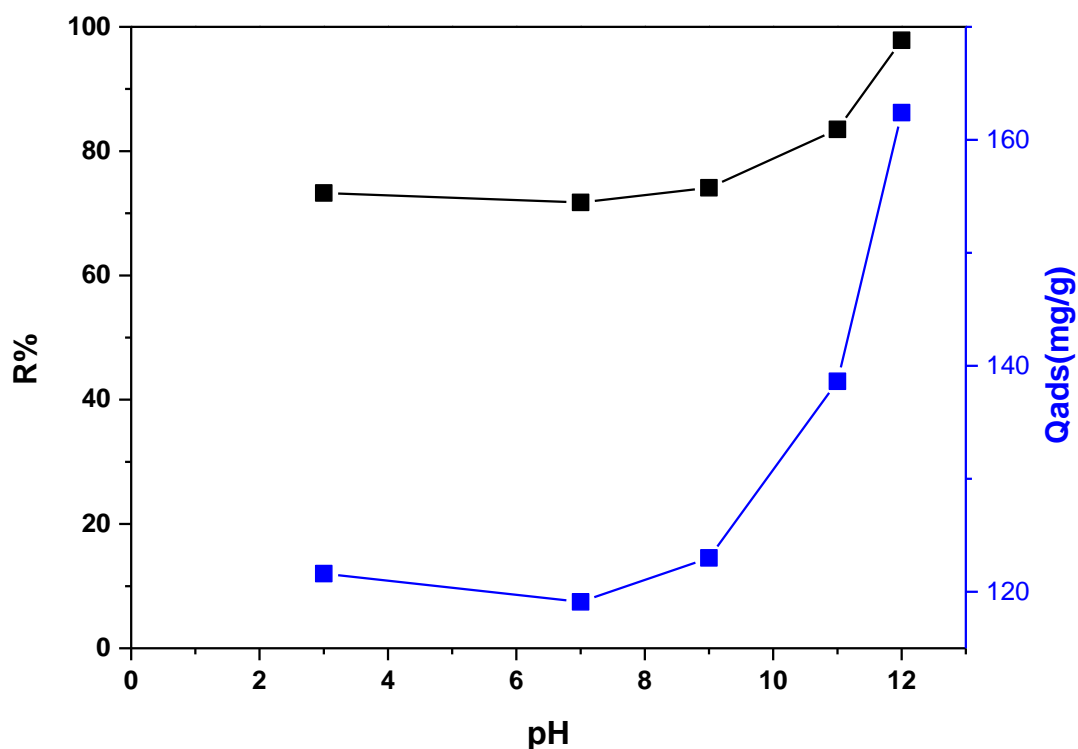


Figure III.16 Variation du pH entre (3-12) sur le rendement et la capacité d'adsorption du cristal violet de concentration $C_0=100$ ppm, $m_{\text{adsorbant}}=30$ mg, $V_{\text{agitation}}=150$ rpm et un temps de contact=180 mn.

L'objectif était de déterminer le pH optimal pour maximiser d'élimination du colorant. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.16. On remarque une augmentation du taux d'élimination de 73.26% à 97.84% lorsque le pH atteint 12. Cette amélioration s'explique par la formation de l'espèce cationique $CV-H^+$ à pH basique, qui interagit favorablement avec la surface négativement chargée de l'adsorbant. L'attraction électrostatique entre les charges opposées favorise l'adsorption du colorant, rendant le pH 12 optimal pour son élimination.

III.3.6 Effet du temps de contact et de la concentration initiale en colorant

Le temps de contact est un paramètre crucial dans les procédés d'adsorption efficaces pour le traitement des eaux usées. La figure III.17 illustre la variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact, pour différentes concentrations initiales de colorant comprises entre 25 et 200 mg·L⁻¹, à un pH constant de 6.2, avec 30mg d'adsorbant et à une température de 20°C.

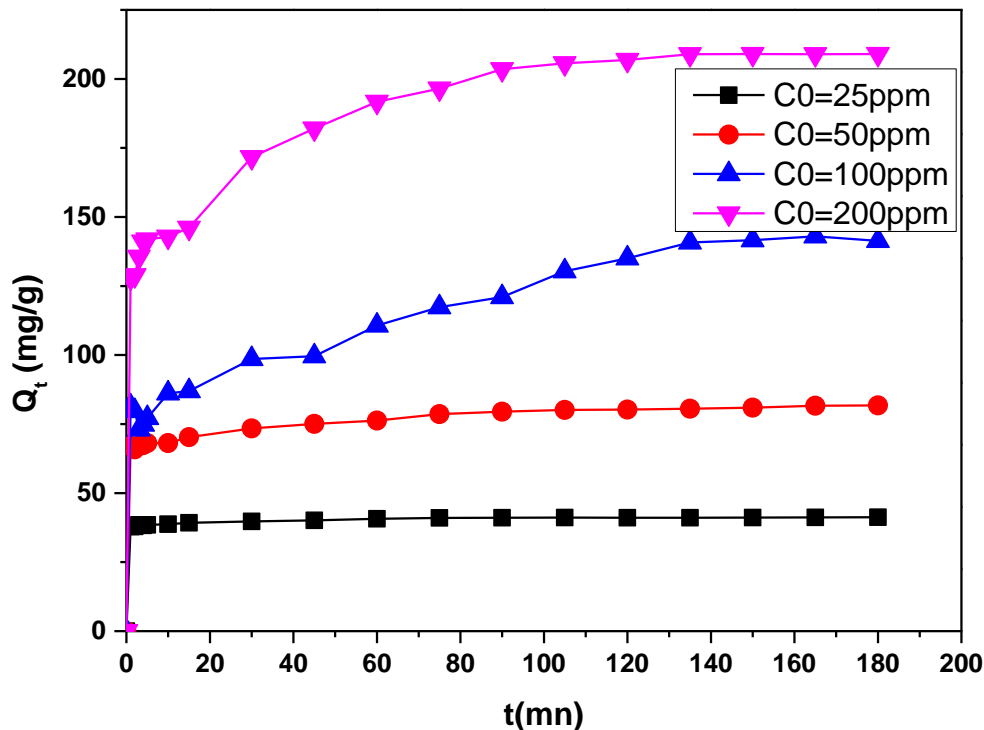


Figure III.17: Étude de la cinétique et de la capacité d'adsorption du CV de concentration $C_0=100$ ppm, un temps de contact=180 mn, $V_{agitation}=150$ rpm et $T=22^\circ\text{C}$ par charbon actif dérivé de noyaux de nêfles.

On observe tout d'abord que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale du colorant. Cette variation s'explique par le rapport entre le nombre de molécules de colorant en solution et les sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant.

À faible concentration ($C_0 = 50$ ppm), l'adsorption suit une **cinétique de saturation**, avec une augmentation notable de la quantité adsorbée durant les 30 premières minutes, avant

d'atteindre un équilibre. En revanche, pour des concentrations plus élevées (100 et 200 ppm), la cinétique est plus rapide au cours des 90 premières minutes, puis se stabilise autour de 105 minutes, indiquant l'atteinte de l'équilibre.

La phase initiale rapide peut être attribuée à un **fort gradient de concentration** entre le colorant en solution et celui adsorbé, ainsi qu'à la **grande disponibilité des sites actifs** sur l'adsorbant. Le plateau observé par la suite résulte de la **saturation progressive de ces sites**.

Comme illustré dans la figure III.18, la capacité d'adsorption à l'équilibre augmente significativement avec la concentration initiale du colorant, passant de 39.806 mg·g⁻¹ à 207.371 mg·g⁻¹ lorsque la concentration varie de 25 à 200 ppm. Cette variation illustre l'effet d'un gradient de concentration plus élevé, qui constitue une **force motrice favorisant le transfert de masse**, et donc une adsorption plus efficace à des concentrations initiales plus importantes.

III.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption

En utilisant les équations I.2 ; I.5 et I.6 décrites au premier chapitre, on trace les courbes décrivant les modèles linéaires de la cinétique d'adsorption du CV sur le charbon actif issu des noyaux de nèfles. Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures III.18, III.19 et III.20

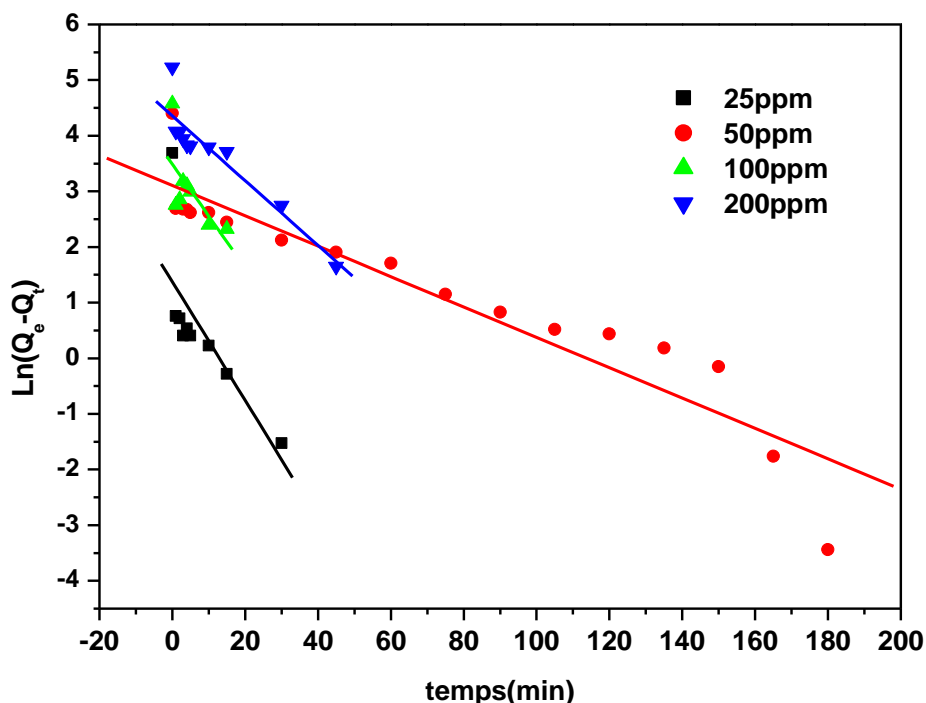


Figure III.18 : Modélisation cinétique d'adsorption du CV selon le modèle du pseudo premier ordre

Tableau III.1 : Paramètres obtenus à partir du modèle pseudo premier ordre.

$C_0(\text{ppm})$	$Q_{e\text{exp}}(\text{mg/g})$	$Q_{e\text{cal}}(\text{mg/g})$	$K_1(\text{min}^{-1})$	R^2
25	39.977	3.965	0.10672	0.74555
50	81.782	22.332	0.273	0.93962
100	97.128	32.7109	0.09302	0.67355
200	187.22	77.9930	0.05819	0.9252

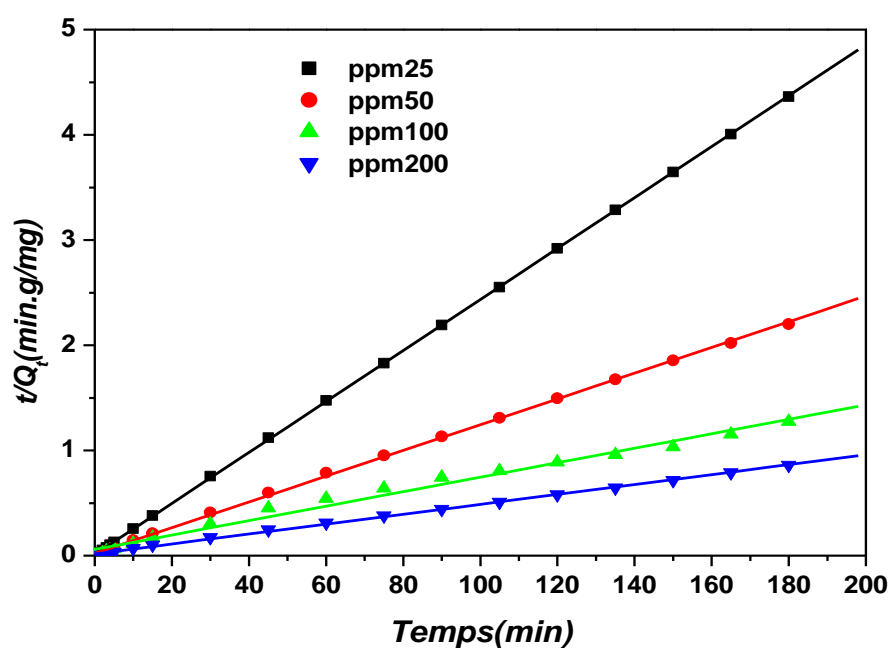


Figure III.19: Modélisation cinétique d'adsorption du CV selon le modèle du second ordre.

Tableau III.2 : Paramètres obtenus à partir du modèle second ordre.

C_0 (ppm)	$Q_{e_{exp}}$ (mg/g)	$Q_{e_{cal}}$ (mg/g)	R^2	K_2
25	39.977	41.2881	0.99999	0.0485
50	81.782	81.6993	0.99977	0.0071
100	96.739	145.5604	0.99403	0.00187
200	187.22	212.3142	0.99935	0.003781

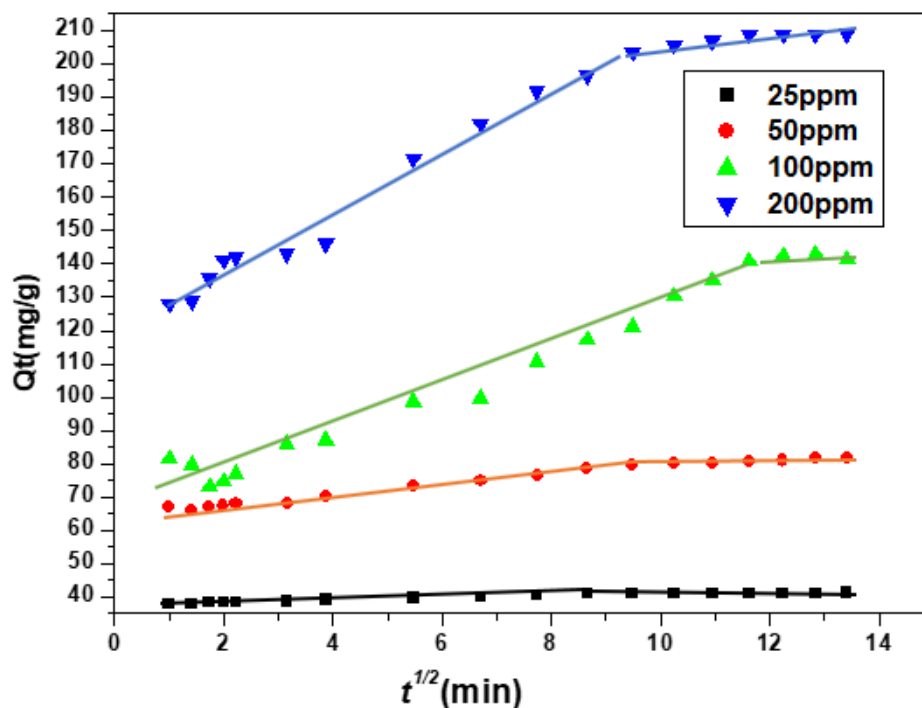


Figure III.20: Modélisation cinétique d'adsorption du CV selon le modèle diffusion intraparticulaire.

Tableau III.3 : Paramètres obtenus à partir du modèle de diffusion intraparticulaire.

C₀(ppm)	<i>K_{diff}</i> <i>(mg.g⁻¹.min^{-1/2})</i>	C	R²
25	0,28718	37,91907	0,96536
50	1,36121	65,1139	0,98696
100	5,9499	66,48117	0,9882
200	7,25357	125,16012	0,97583

Cinétique aux conditions optimales

Par ailleurs lors de l'étude cinétique du processus d'adsorption, les expériences menées aux conditions optimales (**tableau III-3**) ont montré que le modèle cinétique du pseudo second ordre décrit le mieux le comportement du système.

Tableau III-4 : les conditions utilisées dans la cinétique aux condition optimales.

Concentration initiale (ppm)	Masses de CA (mg)	Temps de contact (min)	pH	Vitesse d'agitation (rpm)	Température (°C)
200	30	180	12	400	60

En effet, l'ajustement des données expérimentales à différents modèles cinétiques a révélé que le modèle du pseudo second ordre présentait le meilleur coefficient de corrélation (**R²=1**). Cela indique un excellent ajustement entre le modèle et les données expérimentales.

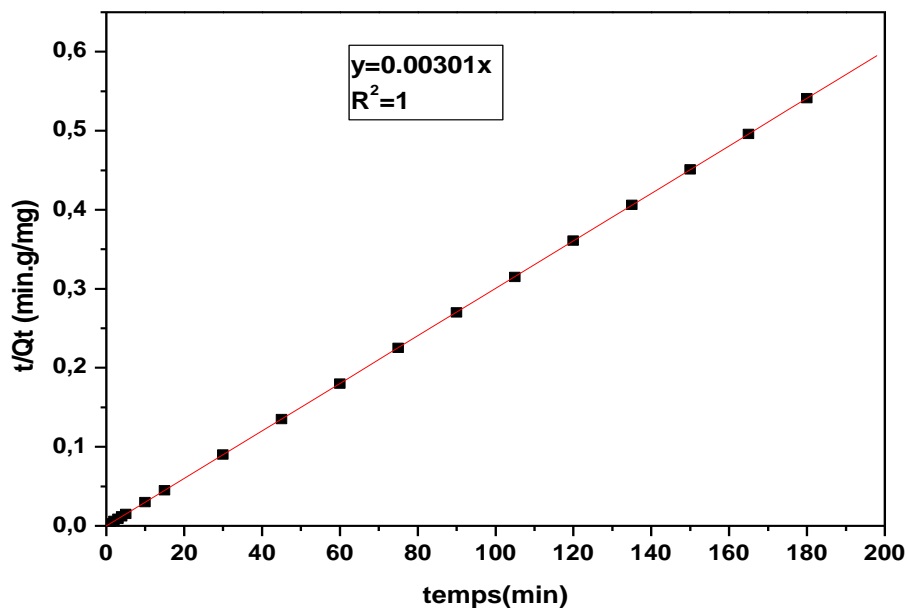


Figure III.21: Cinétique d'adsorption aux conditions optimales.

III.5 Isothermes

Dans le cadre de l'utilisation du charbon actif dérivé des noyaux de nêfles pour la décontamination des eaux usées, l'analyse des isothermes d'adsorption permet d'évaluer l'efficacité et les mécanismes du processus d'adsorption. Une isotherme d'adsorption décrit la manière dont les molécules d'adsorbat se répartissent à la surface d'un solide adsorbant à température constante.

III.5.1 Étude des isothermes d'adsorption :

Afin de mieux comprendre le phénomène d'adsorption, une étude des isothermes a été effectuée à partir des résultats expérimentaux obtenus lors de l'analyse thermodynamique. Cette étude repose sur le tracé de la courbe $Q_e(\text{exp}) = f(C_e)$, présenté à la figure III.22, représentant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration résiduelle.

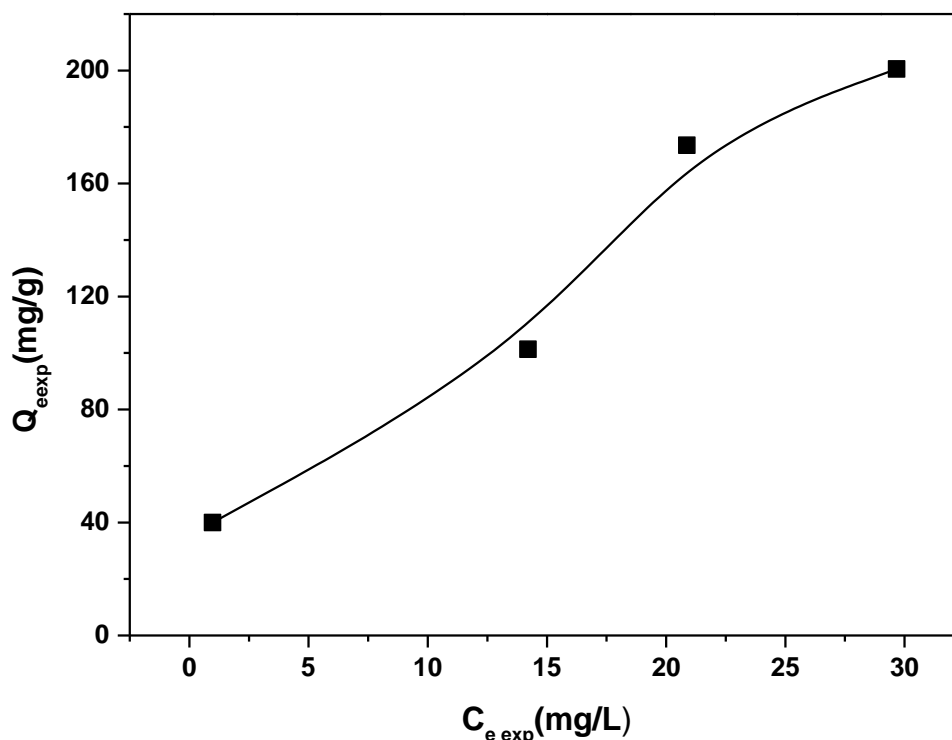


Figure III.22: Isotherme d'adsorption du CV sur le charbon active dérive des noyaux de nêfles.

L'isotherme obtenue présente une forme caractéristique d'une **adsorption en monocouche**, ce qui suggère que les molécules du colorant s'adsorbent sur une seule couche à la surface de l'adsorbant, sans interaction significative entre les molécules déjà fixées. Par ailleurs, la nature de l'interaction semble être une **physisorption**, caractérisée par des **forces de Van der Waals** [54, 55].

III.5.2 Modélisation des isothermes d'adsorption:

Dans le contexte de l'analyse des isothermes d'adsorption, les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin ont été examinés et appliqués afin d'interpréter et de modéliser le comportement d'adsorption observé à partir de nos données expérimentales. En se référant aux équations (I.8), (I.10) et (I.11) présentées dans le chapitre I, les formes linéarisées correspondantes ont été tracées, permettant ainsi l'estimation des différentes constantes

CHAPITRE III : Résultats et discussion

spécifiques à chaque modèle, à savoir : K_L , K_F et K_T . Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures III.23, III.24, III.25 ainsi que dans le Tableau III.4.

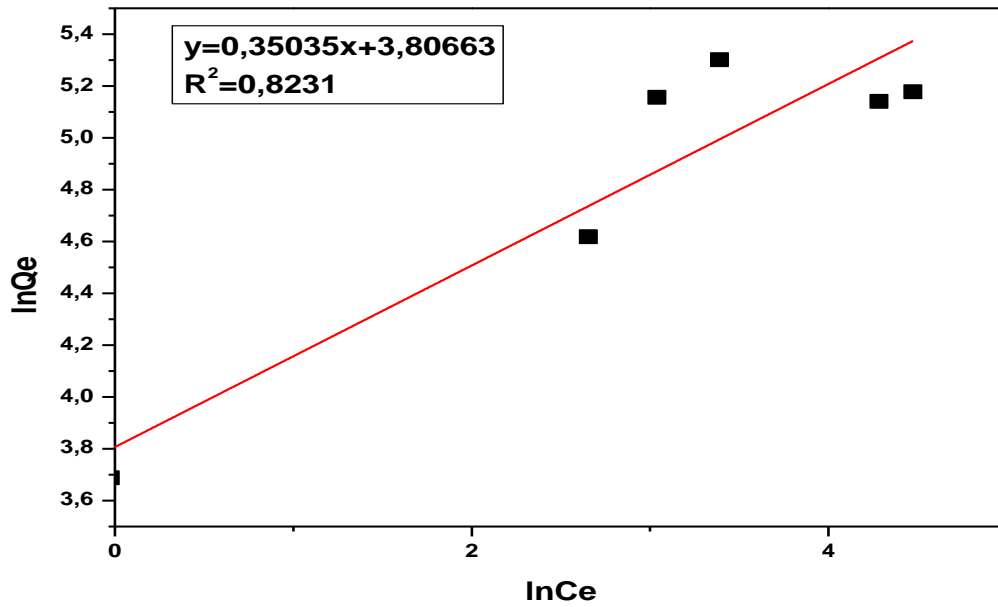


Figure III.23 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich

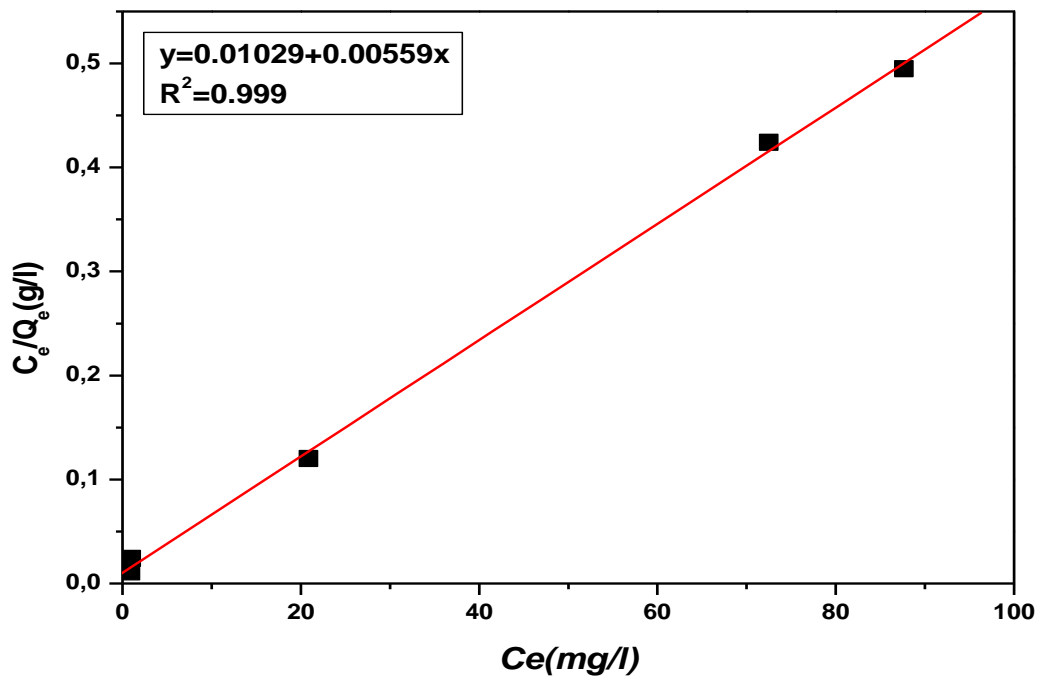


Figure III.24 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir

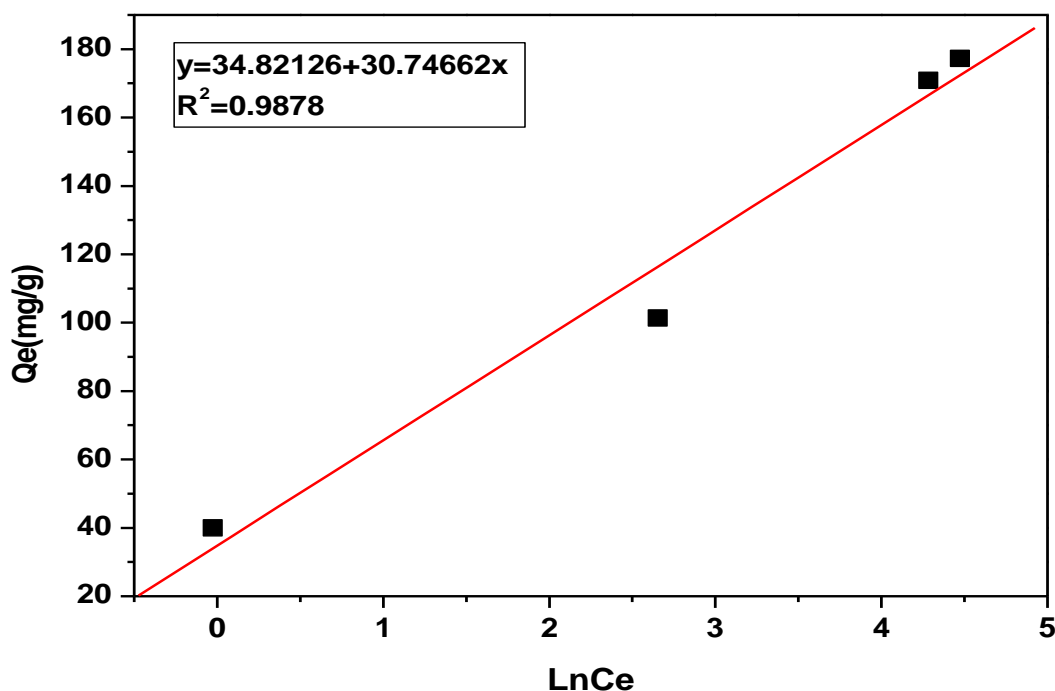


Figure III.25 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Temkin

Tableau III.5 : Les paramètres caractérisant les trois modèles d'adsorption du CV.

T(°K)	Modèle Langmuir	Modèle Freundlich	Modèle Temkin
293.15	Q_L K_L R^2	$1/n$ K_F R^2	$b_T K_T$ R^2
	178.890 0.543 0.99943	0.35035 44.998 0.8231	79.268 3.103 0.9878

L'analyse des résultats obtenus a permis de conclure que les modèles de **Langmuir** et de **Temkin** sont les plus adaptés pour décrire l'adsorption du **crystal violet** sur le **charbon actif issu des noyaux de nêfles** les coefficients de corrélation sont presque égaux à 1. Les paramètres obtenus à partir du modèle de Langmuir indiquent une adsorption favorable à l'équilibre [56], avec une **capacité maximale de la monocouche** ($Q_L=178,89$ mg/ Par ailleurs, la constante du modèle de Freundlich ($n=2,854$, étant supérieure à 1, **confirme** que le processus d'adsorption est **favorable** et de nature **physique**. b_T est inversement proportionnelle à l'énergie d'interaction entre l'adsorbent (le charbon actif) et l'adsorbat (le

crystal violet). $b_T=79.268 < 100 \text{ J/mol}$, cela suggère généralement que l'adsorption est physique (physisorption), dominée par des forces de Van der Waals.

III.6 Détermination des paramètres thermodynamiques

La détermination des paramètres thermodynamiques dans un processus d'adsorption est fondamentale pour comprendre la nature, la faisabilité, et le mécanisme du processus. Les principaux intérêts : enthalpie standard (ΔH)

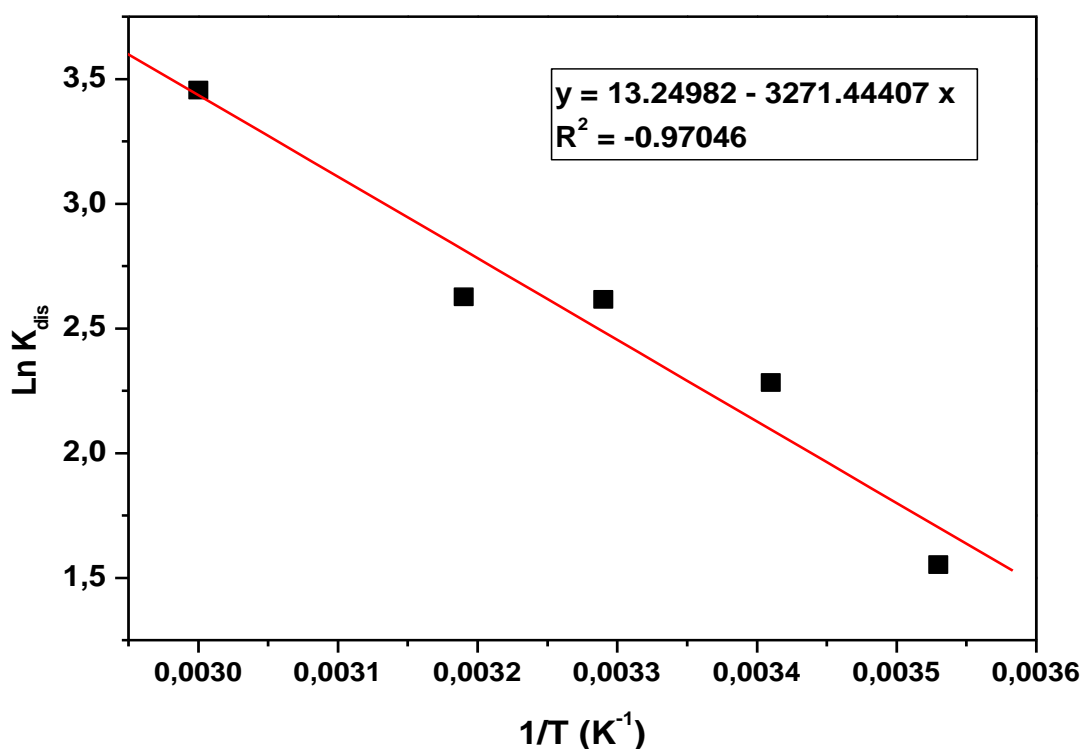


Figure III.26 : Variation de la constante $\text{Ln}K_{\text{dis}}=f(1/T)$

En appliquant sur les relations I.12 ; I.13 et I.14 du chapitre I, les valeurs obtenues des paramètres thermodynamiques sont données dans le tableau III.5.

Tableau III.6 : Paramètres thermodynamiques déterminées sur l'adsorption du CV à 20°C.

$\Delta H^\circ(\text{kJ/mol})$	$\Delta S^\circ(\text{J/mol.K})$	$\Delta G^\circ \text{ (KJ/mol)}$					
		283,15K	293,15K	303,15K	313,15K	323,15K	333,15 K
27.198786	110.159	-3,9927	-5,0943	-6,1959	-7,2975	-8,399	-9,5006

La valeur **positive** de l'enthalpie standard ($\Delta H^\circ = +27,198 \text{ kJ/mol}$) indique que le processus d'adsorption est **endothermique**, ce qui signifie qu'il nécessite un apport d'énergie thermique pour se produire. De plus, comme cette valeur est **inférieure à 40 kJ/mol**, cela suggère fortement que l'adsorption est de type **physisorption**, caractérisée par des interactions faibles (forces de Van der Waals), par opposition à la chimisorption, qui implique des liaisons chimiques plus fortes et une enthalpie généralement supérieure à 80 kJ/mol.

La valeur **négative** de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) confirme que le processus est **spontané** dans les conditions étudiées. Une ΔG° négative indique que l'adsorption peut se produire naturellement.

La **valeur positive de l'entropie standard (ΔS°)** indique une **augmentation du désordre** au sein du système adsorbant-adsorbat. Cette augmentation peut être attribuée à la **libération de molécules d'eau ou d'autres espèces** du site d'adsorption vers la solution lors de l'adsorption, ou encore à une réorganisation des molécules à la surface de l'adsorbant. Cela traduit une **transition vers un état plus désordonné**, ce qui est cohérent avec un processus favorisé entropiquement.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans cette étude a pour objectif d'étudier l'élimination d'un colorant cationique, le cristal violet, à l'aide d'un bioadsorbant synthétisé à partir des noyaux de nêfles. Ce procédé vise à valoriser un déchet agroalimentaire, contribuant ainsi à une démarche écologique et économique, notamment grâce à la disponibilité abondante de ce déchet dans notre pays.

Nous avons préparé le charbon actif à partir des noyaux de nêfles, qui ont d'abord été broyés afin d'obtenir une poudre fine. Ensuite, nous avons procédé à une activation chimique en utilisant du chlorure de zinc ($ZnCl_2$) comme agent activateur. Après imprégnation, nous avons soumis l'échantillon à un traitement thermique, en faisant varier la température et la durée de carbonisation afin d'optimiser les propriétés adsorbantes du charbon actif. Enfin, une analyse thermique a été réalisée pour étudier l'effet de ces paramètres sur la structure et la porosité du matériau obtenu. Nous avons caractérisé notre charbon actif en utilisant la méthode du bleu de méthylène ainsi que le test à l'iode. Par ailleurs, nous avons également déterminé sa densité apparente ainsi que son taux d'humidité.

L'analyse des spectres IR et DRX ont bien montré les caractéristiques de notre charbon actif et le rôle de l'imprégnation et de la carbonisation dans la modification de la surface spécifique, ces analyses ont aussi montré l'adsorption du CV sur notre charbon actif.

Dans une étape suivante, nous avons étudié l'influence des différents paramètres opératoires qui affectent le processus d'adsorption. Parmi ces paramètres, nous avons examiné l'effet du pH, de la concentration initiale du colorant, du temps de contact, de la température, ainsi que de la quantité de charbon actif utilisé. Cette étude vise à optimiser les conditions d'adsorption pour maximiser l'élimination du cristal violet. Les conditions optimales sont: $m_{CA}=30\text{mg}$, $\text{pH}=12$, $T=60^\circ\text{C}$, $C_0=200\text{ppm}$ et le temps d'équilibre entre 30 et 90 mn.

La cinétique d'élimination du CV a été effectuée à différentes concentrations montre que le modèle cinétique du pseudo-second ordre a donné une meilleure description de l'adsorption du CV sur le fruit du néflier avec un coefficient de corrélation R^2 supérieur à **0.99**.

L'adsorption est physique (verticale) sur des macropores. La modélisation des isothermes d'adsorption a montré que les deux modèles de Temkin et de Langmuir peuvent décrire notre processus d'adsorption ($R^2 > 0.999$).

Enfin, l'étude thermodynamique a montré que l'adsorption est endothermique et naturellement spontanée

L'objectif scientifique de ce travail a été atteint, ouvrant ainsi la voie à de futures études en vue d'une éventuelle commercialisation.

Références Bibliographiques

- [1] L. Touati, (2020). Cours de pollution des eaux, Université Frères Mentouri Constantine 1.
- [2] D. Pan, H. Chen, N. Zhang, F. Kong, (2023). Do livestock environmental regulations reduce water pollution in China?, *Ecological Economics*, 204 107637.
- [3] B. Genin, C. Chauvin, F. Ménard, (2003). Cours d'eau pollution méthodes IGBN et indices biologiques
- [4] A. Adjagodo, M. AgassounonDjikpoTchibozo, N. C. kelomè., E.W. Vissin E. Agbossou.(2017). Pollution physique et bactériologique de l'eau du fleuve dans la basse vallée de l'ouémé pendant les périodes de basses et hautes eaux au Bénin, *European Scientific Journal* vol.13(33), ISSN.
- [5] G. Lacourly, (1971). Les pollutions radioactives, que faut-il en penser ?, *Revue forestière Française* 23 (3), pp.331-343.
- [6] A. Vincent. (2016). L'agriculture biologique comme réponse à la pollution de l'eau. Apports de la géographie pour comprendre les dynamiques en cours. Thèse de doctorat Université Lyon 2
- [7] A. PaulinGbètoho, C. Waris Kéwouyèmi, C. Achille Dedjiho, K. R. Fangnon, N. EgbéolChitou. (2023). Évaluation de la pollution chimique des eaux par les éléments traces métalliques : cas de la rivière Mekrou (nord-ouest Bénin), *Journal of Applied Biosciences*, 192, 20331-20346.
- [8] S. Elbariji, M. Elamine, H. Eljazouli, H. Kabli; A. Lacherai, A. Albourine (2006). Traitement et valorisation des sous-produits du bois. application à l'élimination des colorants industriels, *Science Direct. Cr chimie* 9, 1314–1321
- [9] C. Faye. (2017). Les défis de la pollution de l'eau, une menace pour la santé publique : atouts et défauts des lois et politiques de l'eau au Sénégal. *larhyss journal*, ISSN 1112 3680, vol32, pp. 107-126
- [10] J. Halder, J. Nizel islam, M. Nazrul. (2015). Water pollution and its impact on the human health, *Journal of Environment and Human*. vol 2, p36-46.

- [11] F. P. Van der Zee. (2002). Anaerobic azo reduction. Thèse de doctorat, université. Pays bas.
- [12] H. Benmansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, I. Chekir-Ghedira et R. Mosrati. (2010). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau, revue des sciences de l'eau, 24(3), p193-327.
- [13] E. Eren, B. Afsin (2007). Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces, J. Dyes Pig. 73, 162–167.
- [14] E. Eren (2009). Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite, J. Hazard. Mater. 166, 88–93.
- [15] O.D. Tyagi, M. Yadav (2002). A Textbook of Synthetic Dyes, Hardcover .
- [16] S. Mandal, S. J. Natarajan. (2015). Adsorption and catalytic degradation of organic dyes in water using $ZnO/Zn_xFe_{3-x}O_4$ mixed oxides. Journal of environmental chemical engineering 3(2), p. 1185-1193.
- [17] E. Guivarch, M.A. Oturan (2004). Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques comment les détruire?. application du procédé électro-fenton, L'actualité chimique, No 277-78, p. 65-69.
- [18] A. Benaissa (2012). Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de Master université Tlemcen.
- [19] B. Benguella (2021). Cours master 1 traitement des eaux usées.
- [20] M. Larakeb (2015). Élimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation, Thèse de Doctorat. université de Biskra.

- [21] S. Ouikene, N. chemeur (2015). Étude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive, Mémoire de Master. université Tizi Ouzou.
- [22] B. Benhamouda(2021). Étude comparative de l'adsorption de polluants sur une montmorillonite et sur le kaolin, Thèse de Doctorat université de Jijel.
- [23] D. Schneider, A.G., Attallah, S. Wassersleben, M. Wenzel, J. Matysik, R. Krause-Rehberg^b, D. Enke. (2020). advanced textural characterization of biogenic silica by nitrogen physisorption, positron annihilation lifetime spectroscopy and hyperpolarized ¹²⁹Xe NMR spectroscopy Microporous, and mésoporous materials 307, p 110515.
- [24] K. Rihani (2018). Étude de possibilité d'adsorption des ions cuivre par une bentonite modifiée, Mémoire de Master université de Biskra.
- [25] N. Chaheb (2016). L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt, Mémoire de Master université de Biskra
- [26] X. Guo, J. Wang. (2019). A general kinetic model for adsorption: theoretical analysis and modeling, journal of molecular liquids, 288, p 111100.
- [27] F. Batana, M. Taouti, A. Guibadj (2019). Cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite brute et traitée, Algerian journal of environmental science and technology, 5(4), p 1113-1120.
- [28] M. laabd, A. El Jaouhari, H. Chafai, N. Aarab, M. Bazzaoui, A. Albourine (2015). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline, J. mater. environ. sci, 6, p 1049-1059.
- [29] S. Vafakhah, M.E. Bahroloom, M. Saeedikani (2016). Adsorption kinetics of cupric ions on mixture of modified corn stalk and modified tomato waste, Journal of water resource and protection, 8(13): p. 1238-1250
- [30] S. Hashemian, M. Karimi Ardakani, H. Salehifar(2013). Kinetics and thermodynamics of adsorption methylene blue onto tea waste/CuFe₂O₄ composite. Americal journal of analytical chemistry 4, 1-7.

- [31] M.H. Armbruster, J. B. Austin (1938). The adsorption of gases on plane surfaces of mica, *Chemistry materials science*, 60(2), p. 467-475
- [32] O. Siakhene(2022). Rétention du bleu de méthylène sur un adsorbant naturel les écorces des graines de moringa oleifera, Mémoire de Master, université de Blida.
- [33] R. Djemal, F. Rachidi. (2020). Chemical composition and antioxidant activities of *Mespilus germanica (Medlar)* fruits and their seeds., *Journal of Food Science and Technology*, 57(7), 2481-2491.
- [34] C. Khaldi, S. Boudjelil, T. Balaid, (2020).Élimination du chrome en milieu aqueux par adsorption sur des matériaux naturels, Thèse de doctorat; Université A/Mira Bejaia.
- [35] K. Mokedemi, (2017). Etude spectroscopique d'un charbon actif par H₃PO₄, Activation. Mémoire de master ; Université Abdelhamid ben Badis de Mostaganem.
- [36] P.R. Griffiths, (1983).Fourier transform infrared spectrometry, *Science*, 222, 297-302.
- [37] F. Güzel, H.Saygılı, G. A.Saygılı, F. Koyuncu(2015). 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, 244–255.
- [38]S. Zeggai, L. Kherchouche, (2018). Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif, Mémoire de master. Université de Khemis Miliana.
- [39] O.S. Mamane, A. Zanguina, I. Daou, I. Natatou, (2016).Préparation et caractérisation de charbons actifs à base de coques de noyaux de *Balanites Eagyptiaca* et de *Zizyphus Mauritiana*, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*,N° 41,P: 59-67.
- [40]Z. Shi, Z. Tang, C. Wang, (2017). A brief review and evaluation of earthworm biomarkers in soil pollution assessment, *Environmental Science and Pollution Research*, 24 P13284-13294.
- [41]G.Mbaye,(2009).Synthèse et études des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie. Mémoire de master en énergie et procédés industriels. 2iE, Burkina Faso, p 52.

- [42]T. Yahiaoui, (2018). Contribution à l'étude de l'élimination des colorants textiles par adsorption sur des matériaux naturels traités. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas-Setif.
- [43]M.A., Haki,,A.Imgharn, N., Aarab, ,AHsini,,A., Esseki, ,M.Laab, ,, H el Jazouli., Elamine, M., Lakhmiri, R., Albourine, A. (2022). Efficient removal of crystal violet dye from aqueous solutions using sodium hydroxidemodified avocado shells: kinetics and isotherms modeling. *Water Sci. Technol.* 85.
- [44]A.Mittal, J. Malviya, A., Kaur, D., Gupta, V.K., 2010. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *J. Colloid Interface Sci.* 343.
- [45]S. Chakraborty, S., Chowdhury, S., das Saha, P.,(2011). Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydr. Polym.* 86.
- [46] Franco, D.S.P., Fagundes, J.L.S., Georgin, J., Salau, N.P.G., Dotto, G.L., (2020). A mass transfer study considering intraparticle diffusion and axial dispersion for fixed-bed adsorption of crystal violet on pecan pericarp (*Carya illinoensis*). *Chem. Eng. J.* 397.
- [47]R., Zakaria, ,N. A, Jamalluddin,,M. Z Abu Bakar,. (2021).Effect of Impregnation Ratio and Activation Temperature on the Yield and Adsorption Performance of Mangrove Based Activated Carbon for Methylene Blue Removal*Journal, Results in Materials*, 100183.
- [48]W. M. A. W, Daud,,W. S. W Ali,,M. Z Sulaiman, (2001). Effect of carbonization temperature on the yield and porosity of char produced from palm shell*Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 76(12), 1281–1285.
- [49] M. M, Nabi,,, Q. H Bari.(2023)*Adsorption Study of Methylene Blue from Aqueous Solutions onto Bituminous Coal Based Activated Carbon. Journal of Engineering Science*, 13(2), 91–100.
- [50] S. S. M. Sulaiman, M. A. A. Aziz (2020). Synthesis, Characterization, Adsorption Isotherm, and Kinetic Study of Oil Palm Trunk-Derived Activated Carbon for Tannin Removal from Aqueous Solution*JournalMaterials*.
- [51] M. Khan, A. Sarwar, (2007). Determination of points of zero charge of natural and treatedadsorbents, *Surface Review and Letters (SRL)*, 14, 461-469.

[52]C.C.Hernandez, F.F. Ferreira, &D.S.Rosa, **(2018)**.X-ray powder diffraction and other analyses of cellulose nanocrystals obtained from corn straw by chemical treatments. *Carbohydrate Polymers*, 193, 39–44.

[53]A.S.Eltaweil, K.Ibrahim, E.M.Abd El-Monaem, ,G.M. El-Subruiti,,A.M. Omer., **(2023)**b. Phosphate removal by Lanthanum-doped aminated graphene oxide@aminated chitosan microspheres: Insights into the adsorption mechanism. *J. Clean. Prod.* 385

[54]FS. Nworie, FI.Nwabue, W. Oti, E. Mbam, BU. Nwali.,**(2019)**. Removal of methylene blue from aqueous solution using activated rice husk biochar: Adsorption isotherms, kinetics and error analysis. *Journal of the Chilean Chemical Society* 64(1), 4365-4376

[55]H. Djidjelli, A. Derguaoui, S. Hachemi, **(2019)**. Préparation et caractérisation d'un bio polymère Galactomannane à partir du caroube de la région de Bejaia, Thèse de doctorat; Université Abderrahmane Mira-Bejaia

[56]Y. Sid Abdelkader, Z. Benkhoudja-Graba, S. Ait-Ouali,**(2016)**. Elimination d'un colorant cationique par des rejets de phosphate naturel de Djebel Onk (Tébessa-Algérie),Thèse de doctorat. Université Abderrahmane Mira-Bejaia.

Résumé

L'utilisation des déchets agroalimentaires comme adsorbants pour le traitement des eaux polluées a attiré une attention croissante au cours des dernières années. Dans le cadre de ce travail de recherche, nous avons utilisé les noyaux de nèfles comme adsorbant pour l'élimination du cristal violet. Un colorant largement utilisé dans les domaines du textile, médical, microbiologie etc. Les noyaux de nèfles sont source de charbon actif. En effet ils ont une forte teneur en matière organique carbonée, essentielle à la fabrication du charbon actif. Lors de la carbonisation, cette matière se transforme en une structure poreuse riche en carbone. Leur composition permet, après activation thermique ou chimique à la formation d'une structure poreuse idéale pour l'adsorption. Les résultats obtenus montrent que les conditions optimales sont une masse de 30 mg, une température de 60°C, Vagitation=400 rpm, pH basique égal à 12 et une concentration en NaCl 1mol/L. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre a donné la meilleure description pour le colorant cristal violet. La modélisation des isothermes a montré que l'isotherme de Temkin et de Langmuir sont les mieux adaptés. Le processus d'adsorption est endothermique, spontané pour les différentes températures avec augmentation du désordre moléculaire indiqué par la valeur de l'entropie.

Mots Clefs : adsorption, cristal violet, charbon actif, noyaux de nèfles.

Abstract

The use of agri-food waste as adsorbents for the treatment of polluted water has attracted increasing attention in recent years. In this research, we used medlar kernels as an adsorbent for the removal of crystal violet. A dye widely used in the textile, medical, microbiology, etc. fields. Medlar kernels are a source of activated carbon. Indeed, they have a high content of carbonaceous organic matter, essential for the manufacture of activated carbon. During carbonization, this matter transforms into a porous structure rich in carbon. Their composition allows, after thermal or chemical activation, the formation of an ideal porous structure for adsorption. The results obtained show that the optimal conditions are a mass of 30 mg, a temperature of 60 ° C, Vagitation = 400 rpm, basic pH equal to 12 and a NaCl concentration of 1 mol / L. The pseudo-second-order kinetic model gave the best description for the crystal violet dye. Isotherm modeling showed that the Temkin and Langmuir isotherms are the best suited. The adsorption process is endothermic, spontaneous for different temperatures with an increase in molecular disorder indicated by the entropy value.

Key Words:

ملخص

لقد حظي استخدام النفايات الزراعية الغذائية كمتصات لمعالجة المياه الملوثة باهتمام متزايد خلال السنوات الأخيرة. وفي إطار هذا العمل البحثي، تم استخدام نوى الزعرور كمادة ممتصة لإزالة صبغة الكريستال البنفسجي، وهي صبغة تُستخدم على نطاق واسع في مجالات النسيج، والطب، والمكروبيولوجيا وغيرها

تُعد نوى الزعرور مصدرًا لإنتاج الفحم النشط، نظرًا لاحتوائها العالي على المادة العضوية الكربونية، وهي عنصر أساسي في تصنيع الفحم النشط. أثناء عملية الكربنة، تتحول هذه المادة إلى بنية مسامية غنية بالكربون. وتسمح تركيبتها، بعد التنشيط الحراري أو الكيميائي، بتكوين بنية مسامية مثالية لعملية الامتزاز

أظهرت النتائج أن الشروط المثلى هي: كتلة ممتص تبلغ 30 ملغ، درجة حرارة 60 درجة مئوية، سرعة تحريك 400 دورة في الدقيقة، وسط قاعدي بدرجة حموضة تساوي 12، وتركيز نترات الصوديوم مقدره 1 مول/ل

أفضل تطابق لوصف سلوك امتزاز صبغة (pseudo-second order) وقد أعطى النموذج الحركي من الدرجة الثانية هما (Langmuir) ولانغموير (Temkin) الكريستال البنفسجي. كما أظهرت نمذجة الإيزوثرمات أن نموذجي تمكين الأكثر ملاءمة

، وعفوية عند مختلف درجات الحرارة، مع زيادة في (endothermique) وتبين أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة العشوائية الجزئية كما هو موضح في قيمة الإنتروبيا