

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة غرداية

Université de Ghardaïa

N° d'enregistrement

/...../...../...../...../.....

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة الطرائق

Département de Génie des procédés.

Mémoire de fin d'étude, en vue de l'obtention du diplôme

Master

Domaine : Sciences et Technologie.

Filière : Génie des procédés.

Spécialité : Génie chimique.

Thème

**Valorisation d'un déchet agricole local. Application
environnementale par adsorption d'un colorant**

Présenté par :

OULAD LAID Zineb

OULAD HEDDAR Hana

Soutenue publiquement le 03/06/2024

Devant le jury composé de :

Wassila BENCHADI	MCB	Université de Ghardaïa	Présidente
Mounir DAOUD	MCA	Université de Ghardaïa	Encadrant
Mohammed Salah AGGOUN	MAA	Université de Ghardaïa	Examinateur
Djehad BENTARFA	MAB	Université de Ghardaïa	Examinatrice

Année universitaire 2023/2024

Remerciement

(Et leur dernière supplication est : Louange à Dieu, Seigneur des mondes)

*Au début, nous remercions Dieu Tout-Puissant, qui nous a donné le courage, la patience et la capacité de mener à bien ce travail. Sincères remerciements et appréciation au respecté Monsieur **Mounir DAOUD** pour sa gentillesse, ses conseils avisés et son accompagnement étape par étape après avoir patiemment conduit la réalisation de ces travaux et son aboutissement dans les meilleures conditions. Nous tenons également à remercier Madame **Wassila BENCHADI** d'avoir accepté de présider ce jury. Nous souhaitons exprimer notre profonde gratitude à Monsieur **Mohammed Salah AGGOUN** et Madame **Djehad BENTARFA**, pour avoir examiné ce travail.*

Nous sommes très reconnaissants envers les membres du laboratoire pour leur soutien et leurs encouragements.

. Ainsi que tous les professeurs qui ont contribué à notre formation.

HANA & ZINEB



Dédicace

«Heureux de ce que Dieu leur a accordé de sa grâce»

Louange à dieu pour l'amour, les remerciements et la gratitude, grâce à qui, je regarde aujourd'hui un rêve tant attendu qui est devenu une réalité dont je suis fier. Le voyage n'a pas été court, et il ne devrait pas l'être, mais je l'ai fait et je l'ai réalisé. Louange à Dieu, qui a facilité les débuts et nous avons atteint la fin.

Je dédie l'humble fruit de mes efforts :

À mon moi fort et ambitieux d'abord.

À celui dont je porte le nom avec fierté, qui m'a soutenu et m'a appris la patience et la continuité malgré les difficultés, à mon cher père, mon soutien et mon compagnon de toujours, que Dieu vous bénisse comme notre ombre et prolonge votre vie.

À celui que tous les mots ne peuvent décrire, qui était la lumière dans mes ténèbres, à celui dont les prières étaient le secret de ma réussite, à celui qui s'est sacrifié pour moi et m'a accompagné dans tous mes moments, qui m'ont soutenu tout au long de mon voyage. et j'ai facilité le chemin jusqu'au cœur tendre de ma chère mère, que Dieu la garde en vie, et j'ai une couronne sur la tête.

À mes chères compagnes, mes sœurs bien-aimées, premièrement, ma sœur et seconde mère, **Zineb**, et ma chère sœur **Naima**, et ma petite, et à celles qui se tiennent derrière moi comme mon ombre, ma sœur **Youssra**, que Dieu vous protège pour moi.

À Mes frères sont ma fierté et mon soutien dans cette vie : **Abd el Rahmane, Abd el Halim, Nawar, Naini et Abd el Rrazak**. Que Dieu vous garde comme un côté constant pour moi.

À mes amis au fil des années, à ceux qui ont vécu l'adversité et à ceux qui ont inspiré ma réussite, à ceux qui m'ont tendu la main lorsque j'en avais besoin, à mes chers amis : mon amie et sœur, **Hamida**, et meilleur ami et compagnon **Zineb**.

Au Sceau des Prophètes, des Imams et des Purs, que la paix soit sur eux.

Merci à tous ceux qui m'ont soutenu et aidé tout au long de mon parcours académique.

HANA

Dédicace

*(Dieu élèvera à des degrés élevés ceux qui ont cru parmi vous et ceux à qui la connaissance a été donnée,
et Dieu connaît ce que vous savez.)*

*Ô Dieu, que Toi soit loué, et à Toi la grâce et le crédit pour ce succès. Louange à Dieu, aucun effort n'est
achevé et aucun effort n'est conclu sans sa grâce, et je n'aurais pas obtenu ce succès sans la grâce de
mon Seigneur sur moi. Louange à Dieu pour le sentiment de bonheur que j'éprouve. vient après le
succès. L'histoire s'est terminée et j'ai levé mon chapeau, faisant mes adieux aux années passées. Je
dédie mon diplôme avec une profonde joie, bonheur et bonheur à :*

**Mon âme, qui a enduré, trébuché et résisté beaucoup, et n'a pas su s'abandonner.*

À ma force, **mon père, qui m'a donné une sécurité permanente et a fait de moi sa petite princesse, il
m'a donné confiance, force et courage, et il a travaillé dur pour éclairer mon chemin vers la
connaissance. Que Dieu vous protège, vous protège et prolonge votre vie.*

À mon modèle, **ma mère, le baume cicatrisant, mon don de Dieu Avec la prière de qui j'ai écrit les
réponses à mes tests, Sindî et Omrez Que Dieu vous apporte santé et bien-être et prolonge votre vie.*

** À l'âme innocente, ma deuxième mère, **Bouchra**. Au bon cœur, mon âme amie, **Aicha Basma**. À ma
princesse et ma gâtée, **Doaa**. À mon étoile et à mon ciel, **Khadidja**.*

** Aux personnes les plus proches de mon petit, de ma bien-aimée et de ma lune, **Mohammad Al-Amin**.*

** À ma compagne, ma beauté et ma supportrice, **Assia**. À celle qui m'a soutenu et encouragé sans
relâche, **Aicha Noura**. À ma compagne et âme, **Hana**.*

** À mes oncles : **Bouhafs** et **Mohammad**, et mes oncles **Mohammad** et **Ahmed**, mes tantes et oncles,
chacun avec son nom, à ma famille proche et lointaine.*

** Pour le meilleur de la création de Dieu et le meilleur de l'humanité, Mahomet est le Messager de Dieu,
que Dieu le bénisse et lui accorde la paix.*

ZINEB

Résumé

Le biomatériau utilisé dans cette étude est issu de la valorisation des coques d'arachides par un traitement chimique par l'acide sulfurique H_2SO_4 . Ce matériau (BAS) est appliqué pour adsorber le vert malachite VM via le phénomène d'adsorption. Le pH à charge nulle du BAS est $pH_{PZC} = 2,84$. Les résultats de l'étude de l'adsorption du VM par BAS ont révélés que la cinétique d'adsorption obéit au modèle de pseudo-second ordre ($R^2 > 0,99$). L'isotherme d'adsorption simulée a été correctement décrite par le modèle de Freundlich. La capacité d'adsorption maximale déterminée par le modèle de Langmuir est $Q_m = 102$ mg/g pour l'adsorption de VM par le biosorbant testé. L'étude thermodynamique montre que le phénomène examiné est endothermique.

Mots clés : Valorisation, Coques d'arachide, Adsorption, Vert Malachite, Isotherme d'adsorption.

Abstract

The valorization of peanut shells was carried out by the chemical treatment of the biomass by the sulfuric acid H_2SO_4 . The produced material BAS was applied to adsorb the dye of malachite green MG via the adsorption phenomenon. The pH of point of zero charges (pH_{PZC}) of BAS was 2.84. The results of the study of the adsorption of GM by BAS revealed that the adsorption kinetics was well fitted by the pseudo-second order model ($R^2 > 0.99$). The adsorption isotherm of the MG onto BAS was correctly described by the Freundlich model. The maximum adsorption capacity determined by the Langmuir model was $Q_m = 102$ mg/g for the adsorption of MG by the tested biosorbent. The thermodynamic study showed that the examined phenomenon was endothermic.

Keywords: Valorization, Peanut shells, Adsorption, Malachite Green, Adsorption isotherm.

ملخص

تهدف هذه الدراسة لتثمين مخلفات فلاحية والمتمثلة في قشور الفول السوداني، عن طريق المعالجة الكيميائية بحمض الكبريتيك . تم ذو الشحنة pH باستعمال ظاهرة الادمصاص . أظهرت النتائج أن VM لادمصاص أخضر الملاكي BAS تطبيق المادة المازة بواسطة المادة المازة ان حركية VM تساوي 2,84 . كما بينت نتائج دراسة ادمصاص أخضر الملاكي BAS المتعادلة لادمصاص (الامتزاز) تخضع لنموذج الرتبة الثانية الزائفة . استخلصت الدراسة إلى أن إيزوترم الادمصاص يخضع لنموذج والمقدر بـ Langmuir تم الحصول على السعة القصوى للادمصاص عن طريق نموذج لونغمير . Freundlich فرندليش التي تم اختبارها. أظهرت نتائج الدراسة الترموديناميكية أن BAS بواسطة المادة المازة VM لادمصاص أخضر الملاكي الظاهرة المدروسة ماصة للحرارة .

الكلمات المفتاحية : تثمين، قشور الفول السوداني، الادمصاص (الامتزاز)، أخضر الملاكي، إيزوترم الادمصاص.

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU I.1 : CARACTÉRISTIQUE DES DEUX TYPES D'ADSORPTION[8]	6
TABLEAU II .1 : PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DES ADSORBANTS.	18
TABLEAU IV.1 : PROPRIÉTÉS DE VERT MALACHITE.	43
TABLEAU V.1 : PARAMÈTRES DES MODÈLES DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION	57
TABLEAU V.2 : PARAMÈTRES DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DE LANGMUIR ET DE FREUNDLICH DU VM	60
TABLEAU V.3 : LES PARAMETRES THERMODYNAMIQUE.	63

LISTE DES FIGURES

FIGURE I.1 : DIAGRAMME DU PROCESSUS DE TRANSPORT D'UN ADSORBAT À L'INTÉRIEUR D'UN GRAIN	6
FIGURE I.2 : ADSORPTION PHYSIQUE ET ADSORPTION CHIMIQUE.....	6
FIGURE I.3 : TYPES DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.	10
FIGURE II.1 : REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE D'UNE LIAISON B (1→4) DE GLUCOSE [34].	20
FIGURE II.2 : STRUCTURE DE LA CELLULOSE DANS LA PAROI CELLULAIRE DES PLANTES [34].	21
FIGURE III.1 : LES COLORANTS.	25
FIGURE III.2 : EXEMPLE DE COLORANTS NATURELS.	27
FIGURE III.3 : EXEMPLE DE COLORANT ANTHRAQUINONIQUES.	28
FIGURE III.4 : EXEMPLE DE COLORANT AZOÏQUE.	28
FIGURE III.5 : EXEMPLE DE COLORANT INDIGOÏDE.	29
FIGURE III.6 : EXEMPLE DE COLORANT RELAXANT.	29
FIGURE III.7 : EXEMPLE DES COLORANTS TRIPHÉNYLMÉTHANES.	30
FIGURE III.8 : EXEMPLE DE COLORANT PHTALOCYANINE.	31
FIGURE III.9 : EXEMPLE DE COLORANT NITRÉ OU NITROSÉ.	31
FIGURE III.10 : SQUELETTE DE ROUGE CONGO.	32
FIGURE III.11 : SQUELETTE DE BLEU CAPRI.	32
FIGURE III.11 : SQUELETTE DE BLEU CAPRI.	32
FIGURE IV. 1 : PLAQUE CHAUFFANTE.	38
FIGURE IV.2 : PH MÈTRE.	39
FIGURE IV.3 : BALANCE ÉLECTRONIQUE.	39
FIGURE IV.4 : ETUVE DE SÉCHAGE.	40
FIGURE IV.5 : AGITATEUR	40

FIGURE IV.6: APPAREIL DE LA SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE	41
FIGURE IV.7: Les coques d'arachide.....	45
FIGURE IV.8: DIAGRAMME DE PRÉPARATION DE BIOSORANT	46
FIGURE IV.9: coques d'arachide activées (BAS).....	47
FIGURE IV.10: DIAGRAMME MONTRANT LA MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.	50
FIGURE IV.7: DIAGRAMME MONTRANT LA MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.	47
FIGURE V.1 : POINT ISOÉLECTRIQUE DE L'ADSORBANT (PH Pzc).....	51
FIGURE V.2: SPECTRE D'ABSORPTION DU VERT MALACHITE (VM).	52
FIGURE V.3: COURBE D'ÉTALONNAGE RELATIVE À LA SOLUTION AQUEUSE DU VERT MALACHITE (VM).	53
FIGURE V. 4 : EFFET DU TEMPS DE CONTACT SUR LA RÉTENTION DE VM PAR LE BAS.	54
FIGURE V.5: MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION DU VM PAR PSEUDO PREMIER ORDRE.	55
FIGURE V.6: MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION DU VM PAR PSEUDO SECOND ORDRE.	56
FIGURE V.7: MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION DU VM PAR ELOVICH.	57
FIGURE V.8: ISOTHERME D'ADSORPTION DU VERT MALACHITE SUR LE BAS.	58
FIGURE V.9: LINÉARISATION DU MODÈLE D'ISOTHERME D'ADSORPTION DE FREUNDLICH.	59
FIGURE V.10: LINÉARISATION DU MODÈLE D'ISOTHERME D'ADSORPTION DE LANGMUIR.	59
FIGURE V.11: INFLUENCE DE PH.	61
FIGURE V.12: INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.	62
FIGURE V.13: ETUDE DE THERMODYNAMIQUE.	62

SOMMAIRE

RÉSUMÉ	IV
ABSTRACT	IV
ملخص	IV
LISTE DES TABLEAUX.....	.V
LISTE DES FIGURES.....	.V
SOMMAIRE.....	VII
LISTE DES ABRÉVIATIONS	V

INTRODUCTION GENERAL

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

CHAPITRE 01 : GENIRALITIE SUE L'ADSORPTION

INTRODUCTION	4
I.1. ADSORPTION	4
I.1.1. DÉFINITION DE L'ADSORPTION	4
I.2. MÉCANISME D'ADSORPTION	4
Diffusion interne	4
Diffusion externe	4
Diffusion de surface (contact des sites actifs)	4
I.3. TYPE D'ADSORPTION	5
I.3.1. ADSORPTION PHYSIQUE (PHYSISORPTION)	6
I.3.2. ADSORPTION CHIMIQUE (CHIMISORPTION)	6
TABLEAU I.1 : CARACTÉRISTIQUE DES DEUX TYPES D'ADSORPTION[8]	6
I.4. FACTEURS INFLUENTS L'ADSORPTION	7
I.4.1. LA TEMPÉRATURE	7
I.4.2. AGITATION	7
I.4.3. PH	7
I.4.4. SURFACE SPÉCIFIQUE	7
I.4.5. MASSE DE L'ADSORBANT	7
I.4.6. NATURE DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS	8

I.4.7. SOLUBILITÉ DE L'ADSORBAT	8
I.4.8. POLARITÉ	8
I.4.9. STRUCTURE MOLÉCULAIRE DE L'ADSORBAT	8
I.5. APPLICATIONS D'ADSORPTION	8
I.6. UTILISATION D'ADSORPTION	9
I.6.1. SÉPARATIONS GAZEUSES	9
I.6.2. SÉPARATIONS LIQUIDES	9
I.7. CAPACITÉ D'ADSORPTION	9
I.8. ISOTHERMES D'ADSORPTION	9
I.8.1. DÉFINITION DE L'ISOTHERME	9
I.8.2. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION	10
I.8.2.1. La Classe L	11
I.8.2.2. La classe S	11
I.8.2.3. La Classe H	11
I.8.2.4. La Classe C:	11
I.8.3. MODÉLISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION :	12
I.8.3.2. Modèle de Langmuir	13
I.9. MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION :	13
I.9.1. MODÈLE DE PSEUDO-PREMIER ORDRE :	14
I.9.2. MODÈLE PSEUDO-SECOND ORDRE :	14
I.9.3. MODÈLE D'ELOVICH :	15
I.10. THERMODYNAMIQUE D'ADSORPTION :	15
MATÉRIAUX ADSORBANTS	1

CHAPITRE 02 : MATERIAUX ADSORBANTS

INTRODUCTION	18
II.1. PROPRIÉTÉS DE L'ADSORBANT	18
II.2. MATÉRIAUX ADSORBANTS	19
II.2.1. BIOSORBANT :	19
II.2.1.1. La cellulose :	20
II.2.1.2. Hémicellulose :	21
II.2.1.3. Chitine :	21
II.2.1.4. Lignine :	22
II.2.2. CHARBON ACTIF	22
II.2.3. BENTONITE	22
II.2.4. ARGILES	23

CHAPITRE 03 : GENERALITIE SUR LES COLORANTS

INTRODUCTION	25
III.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS	25
III.1.1. DÉFINITION DE COLORANT	25
UN CHROMOPHORE :	26
UN GROUPE SOLUBILISANT :	26
UN AUXOCHROMES :	26

III.2. NATURE DES COLORANTS	26
III.1.2.1. COLORANTS NATURELS	26
III.1.2.2. COLORANTS SYNTHÉTIQUES	27
III.3. CLASSIFICATION DES COLORANTS	27
III.3.1. CLASSIFICATION CHIMIQUE	27
III.3.1.1. Colorants anthraquinoniques	27
III.3.1.2. COLORANTS AZOÏQUES	28
III.3.1.3. COLORANTS INDIGOÏDES	28
III.3.1.4. Colorants xanthène	29
III.3.1.5. Les colorants triphénylméthanés	29
III.3.1.6. Colorants phtalocyanine	30
III.3.1.7. COLORANTS NITRÉS ET NITROSÉS	31
III.3.2. CLASSIFICATION TINCTORIALE	32
III.3.2.1. COLORANTS SOLUBLES DANS L'EAU	32
III.3.2.1.1. Colorants acides ou anioniques	32
III.3.2.1.2. Colorants basiques ou cationiques	32
III.3.2.1.3. Colorants à complexe métallique	33
III.3.2.1.4. Colorants réactifs	33
III.3.2.1.5. COLORANTS DE CUVE	33
III.3.2.1.6. Colorants à mordant	33
III.3.2.1.7. COLORANTS AU SOUFRE	33
III.3.2.2. COLORANTS INSOLUBLES DANS L'EAU	34
III.4. UTILISATION ET APPLICATIONS DES COLORANTS	34
III.5. TOXICITÉ DES COLORANTS	34
III.5.1. TOXICITÉ POUR LA SANTÉ HUMAINE	34
III.5.2. TOXICITÉ ENVIRONNEMENTALE	35
III.6. OPÉRATIONS DE TRAITEMENT DES COLORANTS	35
III.6.1. TRAITEMENT PHYSIQUE	35
III.6.2. TRAITEMENT CHIMIQUE	35
QUI INCLUSE L'UTILISATION DE :	35
III.6.3. BIOLOGIQUE	36
CHAPITRE 04: METHODES ET THECHNIQUES	
INTRODUCTION	38
IV.1. MATÉRIEL ET PRODUITS UTILISÉS	38
IV.1.1. MATÉRIELS UTILISÉS	38
IV.1.2. APPAREILLAGE :	38
IV.1.3. PRODUITS CHIMIQUES	42
IV.2. COLORANT ÉTUDIÉ : VERT MALACHITE (MALACHITE GREEN)	42
IV.2.1. DÉFINITION	42

IV.2.2. APPLICATIONS DU VERT DE MALACHITE	42
IV.2.3. DANGERS DE VERT MALACHITE	42
IV.2.4. PROPRIÉTÉS DE LA VERTE MALACHITE	43
IV.3. MATÉRIAU UTILISÉ (BIO-ADSORBANT)	43
IV.3.2. PRÉPARATION DU MATÉRIAU	44
IV.3.2.1. Organigramme de préparation	44
IV.3.2.2. Préparation de l'adsorbant	45
IV.3.2.3. SOLUTION MÈRE	45
IV.3.2.4. Solutions filles	45
IV.4. DÉTERMINATION DE LA CHARGE POINT ZÉRO PHPZC :	46
IV.5. COURBE D'ÉTALONNAGE	46
IV.6. CINÉTIQUE D'ADSORPTION	47
IV.7. ISOTHERME D'ADSORPTION	48
IV.8. EFFET DE LA TEMPÉRATURE	48
IV.9. EFFET DE PH	48

CHAPITRE 05 : RESULTATS ET DISCUSSION

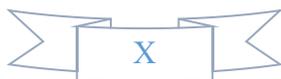
INTRODUCTION	51
V.1. CARACTÉRISATION DU MATÉRIAU : PH À CHARGE NULLE (PH _{PZC})	51
V.2. SPECTRE D'ADSORPTION EN UV-VISIBLE	52
V.3. DOSAGE DES SOLUTIONS DU COLORANT VERT MALACHITE (VM)	52
V.4. ETUDE DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION DU VM	53
V.4.1. EFFET DU TEMPS DE CONTACT SUR LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION DU VM	53
V.4.2. MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION	55
V.4.2.1. Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre (PPO)	55
V.4.2.2. Application du modèle cinétique du pseudo second ordre (PSO)	56
V.4.2.3. Modèle d'Elovich	56
V.5. ETUDE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION VM	58
V.5.1. MODÉLISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION	58
V.5.1.1. Modèle de Freundlich	59
V.5.1.2. Le modèle de Langmuir	59
V.5.2. ANALYSE DES PARAMÈTRES DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION	60
V.6. INFLUENCE DU PH	60
V.7. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE	61
V.8. PARAMÈTRES THERMODYNAMIQUES	62

CONCLUSION GENERAL

CONCLUSION	65
------------------	----

REFERENCES

REFERENCES	67
------------------	----



Liste des abréviations

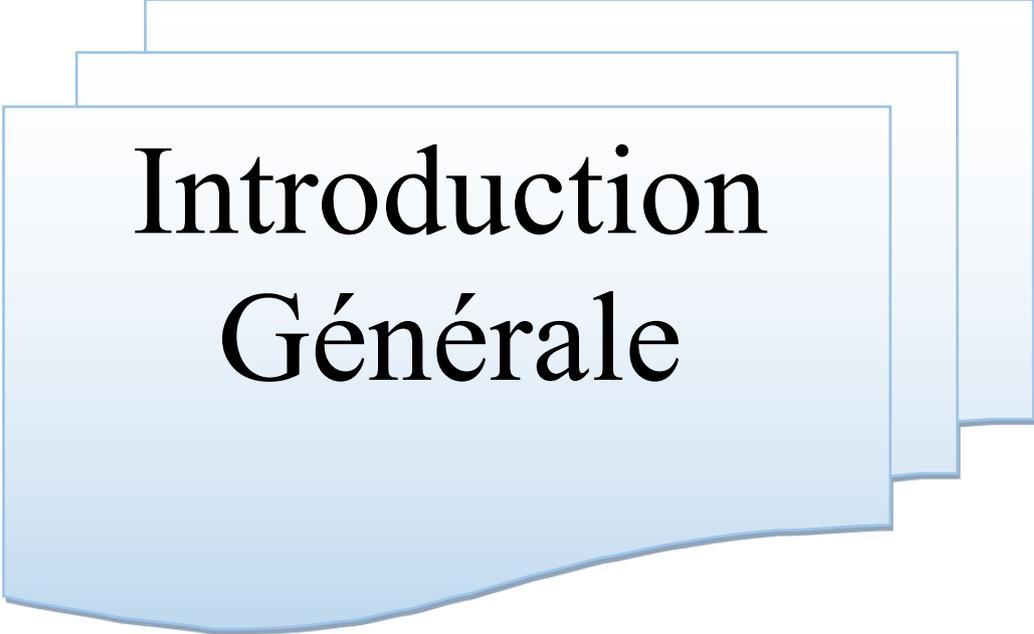
VM : Vert de malachite.

BAS : Biosorbant à base des coques d'arachides activé par l'acide sulfurique.

pH : Potentiel d'hydrogène.

pH_{pzc} : Potentiel d'hydrogène au point de charge zéro.

UV-Visible : Spectroscopie ultraviolette-visible



Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Le rejet de déchets liquides colorés dans la nature est non seulement perturbant pour l'environnement, mais affecte également les organismes vivants, que ces déchets soient d'origine industrielle, domestique ou agricole.

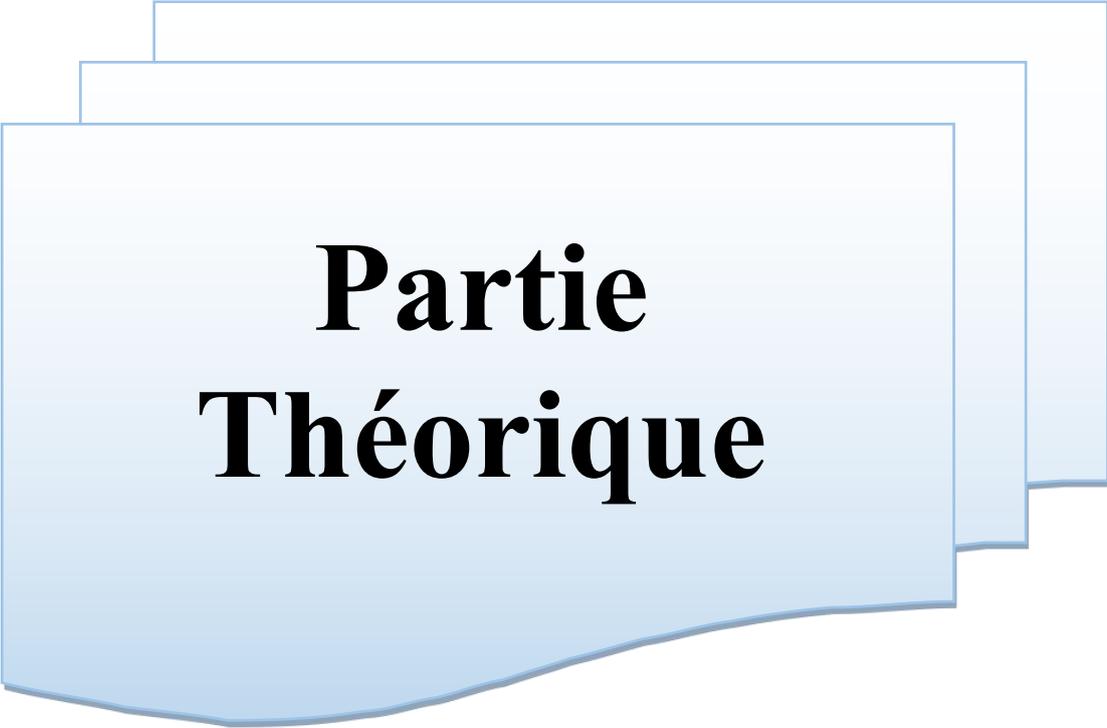
Les colorants jouent un rôle majeur dans diverses industries, notamment la teinture des textiles, du cuir, du papier, des produits cosmétiques et autres. Ces composés polluants (colorants) peuvent provoquer des réactions allergiques, des irritations cutanées et des risques de cancer et de plusieurs autres maladies. Il faut donc ouvrir pour éliminer ces polluants en trouvant des méthodes économiques et efficaces.

Plusieurs processus physiques, chimiques et biologiques ont été réalisés, notamment la filtration, la sédimentation et l'évaporation. Parmi ces méthodes, On considère que l'adsorption est une étape cruciale dans la purification des déchets liquides colorés. Il s'agit d'une méthode analytique performante et facile à utiliser. Par ailleurs, les biosorbants ont été largement utilisés ces dernières années dans le traitement des déchets liquides colorés pour leur abondance et faible coût.

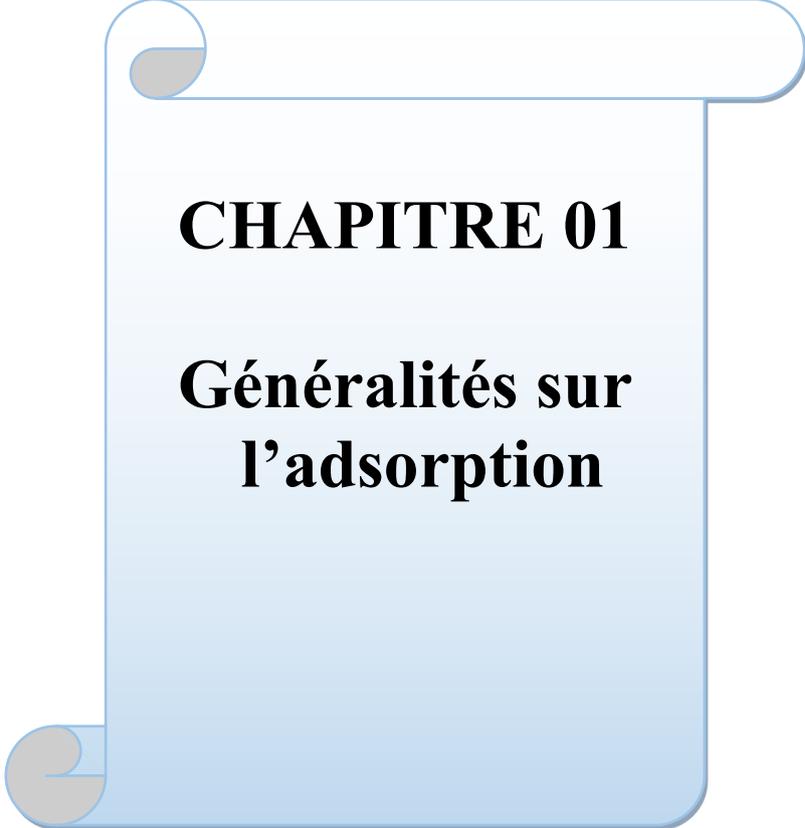
Cette étude a été élaborée par la synthèse d'un biosorbant à base des coques d'arachides de la localité de Sebseb, wilaya de Ghardaïa. Suivi d'une application par l'étude de l'adsorption du colorant cationique Vert de Malachite. Ce travail est inscrit dans le contexte de l'économie circulaire du fait que la biomasse est en abondance et elle est considérée comme déchet agroalimentaire local.

Notre étude se répartie en trois parties :

- Une première partie a consisté à réaliser une recherche bibliographique sur le processus d'adsorption, les matériaux adsorbants et les colorants.
- Une deuxième partie sur la procédure expérimentale qui combine les méthodes d'analyse et les techniques expérimentales utilisées durant cette étude.
- La troisième partie a été consacrée à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux obtenus.
- Enfin, une conclusion générale a été tirée à la fin de l'étude



Partie Théorique



CHAPITRE 01

Généralités sur l'adsorption

INTRODUCTION

À l'heure actuelle, l'adsorption est devenue un processus crucial pour séparer et purifier les substances indésirables. Elle est largement employée pour purifier et éliminer les polluants. Pour la première fois, Kayser a employé le mot "adsorption" en 1881 pour décrire l'accroissement de la concentration des molécules de gaz sur les surfaces solides [1].

I.1. ADSORPTION

L'adsorption : définition

Le phénomène d'adsorption est un phénomène d'interface qui peut se produire entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide. Il est courant pour les surfaces [2]. D'après Weber, "tout matériau solide possède un potentiel d'adsorbant. Ce processus physique et ou chimique consiste à accumuler une substance à l'interface entre les phases, qu'il soit solide-liquide, liquide-liquide, gaz-liquide ou gaz-solide.

L'adsorbat est la substance retirée de la phase liquide et l'adsorbant est la phase solide sur laquelle l'accumulation se produit [3].

I.2. Mécanisme d'adsorption

La séparation par adsorption est un processus d'adsorption sélective (thermodynamique ou cinétique) par un matériau adsorbant de substances adsorbables (polluants), grâce à des interactions spécifiques entre les produits adsorbés et la surface du solide. Ce processus se produit souvent au sein des grains adsorbants. Les adsorbants ont de grandes surfaces spécifiques et sont généralement développés sur des matériaux synthétiques poreux. Ce processus consiste à transférer de manière simple la masse de la phase liquide à la surface de l'adsorbant.

Ce processus est réalisé en différentes étapes :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide extérieure vers la phase liquide intérieur.
- Diffusion extra-granulaire de l'adsorbat (le transfert de soluté par le film liquide vers la surface des graines).
- Transfert de la matière dans le volume poreux de la surface externe des graines vers les sites actifs.
- L'apparition de l'adsorption dans les sites actifs de l'adsorbant, où chaque molécule est considérée comme immobile.
- Diffusion à l'intérieur

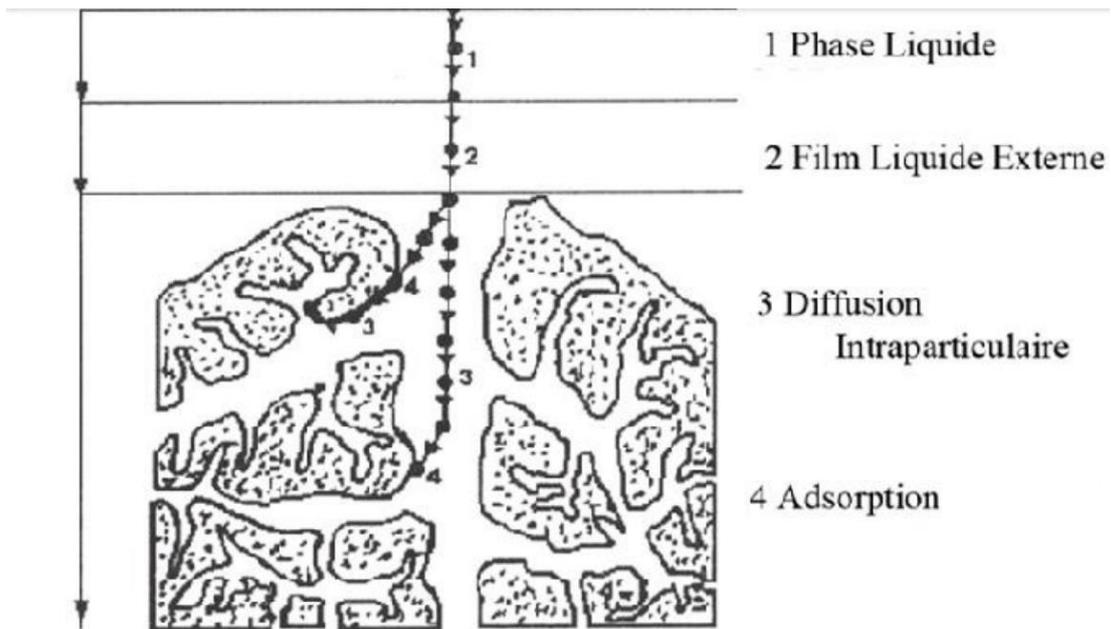


Figure I.1 : Diagramme du processus de transport d'un adsorbat à l'intérieur d'un grain [3]

I.3. Type d'adsorption

En surface, il existe une attraction entre le matériau solide et les composés liquides par interaction de forces soit de nature chimique (liaison ionique, échange d'ions), soit de nature physique (type Van der Waals, liaison hydrogène, etc.). Nous avons donc deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique [3].

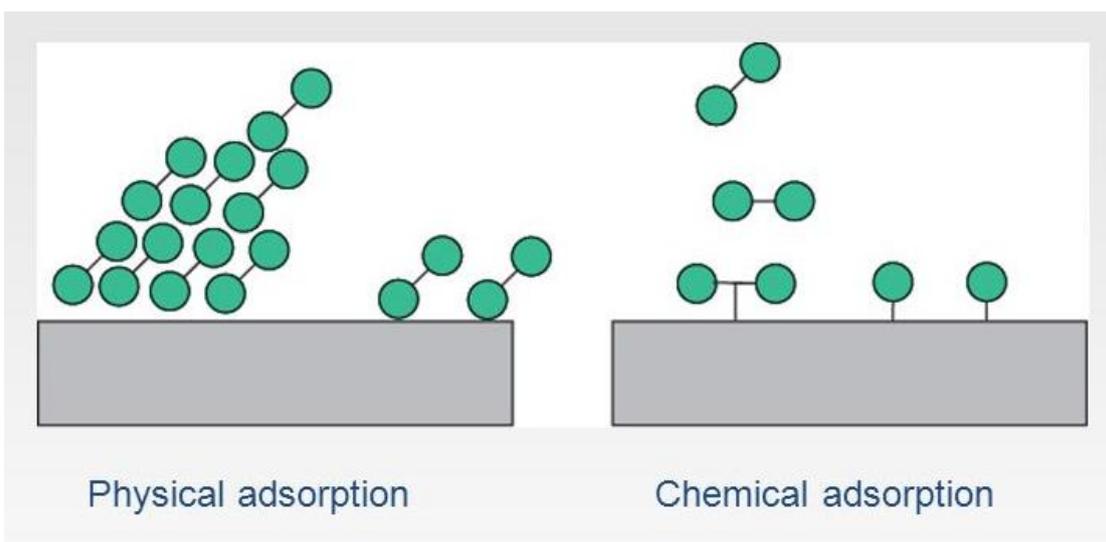


Figure I.2 : Adsorption physique et adsorption chimique.

I.3.1. Adsorption physique (physisorption)

Dans l'adsorption physique, les forces intermoléculaires faibles, dites forces de Van der Waals interviennent dans l'attraction et la fixation des espèces dissoutes par le substrat solide. C'est un processus instantané car la vitesse d'adsorption est très rapide. Ce type d'adsorption est favorisé par une diminution de la température car elle se caractérise par une réversibilité rapide [4] Les chaleurs d'adsorptions souvent inférieures à 20 Kcal/mol [5].

I.3.2. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique résulte, par contre, de l'établissement de liaisons chimiques souvent de nature covalente ou ionique comme dans le cas de l'échange d'ions (couple de charges opposées). Dans ce type d'adsorption, le phénomène de fixation peut être irréversible et conduit à la modification chimique de l'espèce adsorbée [4] La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [6].

Tableau I.1 : caractéristique des deux types d'adsorption [7]

Paramètres	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison Adsorbant-adsorbat	Van der Waals ou pont d'hydrogène	Covalente ou ionique
Spécificité	Processus non spécifique	Dépend de la nature de l'adsorbant et l'adsorbat
Nombres de couches Adsorbées	Une ou plusieurs couches superposées	Souvent une monocouche
Cinétique d'adsorption	Rapide	Très lente
Domaine de température	Relativement faible	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal/mol	Supérieur à 10 kcal/mol
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation de monocouche
Désorption	Facile	Difficile
Énergie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Énergie d'adsorption	5 à 10 kcal/mole	20 à 100 kcal/mole

I.4. Effectifs de l'adsorption

En ce qui concerne l'adsorption en phase liquide, de nombreux facteurs peuvent influencer le processus d'adsorption, parmi lesquels on peut citer les facteurs suivants :

I.4.1. Température

Lorsqu'il s'agit d'adsorption physique, cela se produit à des températures basses (phénomène exothermique), tandis que l'adsorption chimique nécessite des températures plus élevées. Il est essentiel de déterminer dès le début la température de processus [8].

I.4.2. Agitation

Il est aussi crucial de prendre en compte les conditions d'agitation car elles peuvent influencer la répartition des molécules de colorant dans la solution. L'agitation doit favoriser une homogénéisation adéquate de la suspension afin, entre autres, d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre. Le processus diffusionnel cinétique est influencé par la vitesse d'agitation, mais n'a pas d'influence sur les capacités de fixation [9].

I.4.3. pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbé ainsi que le mécanisme d'adsorption [10].

I.4.4. Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique. Cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant (m^2/g) [11]. Plus la surface spécifique est grande, plus l'adsorption est meilleure [8].

I.4.5. Quantité d'adsorbant

On a examiné l'impact de la masse de l'adsorbant sur différents systèmes. Cependant, il est important de prendre des précautions lorsqu'on interprète ces études, car l'impact de la masse est également lié à la porosité du substrat. La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide –solide optimal est recommandé [11] - [12].

I.4.6. Nature des groupements fonctionnels

Bien que les propriétés précédemment situées jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption, ce sont des groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant qui influent principalement sur celle-ci [8].

I.4.7. Solubilité de l'adsorbat

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption. Ils ont constaté que Les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités.

I.4.8. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour un adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine [13].

I.4.9. Structure moléculaire de l'adsorbat

Plus la structure moléculaire des particules fixer est grande, plus le remplissage des pores effectuent rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules.

Les particules de faible masse moléculaire ont une légèreté et un déplacement plus rapide que celles de masse moléculaire élevée, ce qui augmente leur probabilité d'être adsorbées [8].

I.5. Applications d'adsorption

- ✓ Masques anti-pollution de l'air ;
- ✓ Séparation des gaz nobles par le processus de la fiole de Dewar ;
- ✓ Purification de l'eau ;
- ✓ Les purifications des divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales ;
- ✓ Chromatographie par adsorption ;
- ✓ Méthode d'échange d'ions ;
- ✓ En métallurgie ;
- ✓ Le raffinage des produits pétroliers ;
- ✓ La catalyse de contact ;
- ✓ La déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- ✓ La dessiccation de produits organiques industriels.
- ✓ La décoloration des liquide[14].

I.6. Utilisation d'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

I.6.1. Séparations gazeuses

Cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.

I.6.2. Séparations liquides

Cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre [14]

I.7. Capacité d'Adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité maximale d'adsorbat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée [14]. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type des particules constitutives...) [15].

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

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

Où :

V : volume de la solution (l).

C₀ : concentration initiale de l'adsorbat dans la phase liquide (mg/l).

C_t : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à temps t (mg/l).

m : masse de l'adsorbant (g).

I.8. Isothermes d'adsorption

I.8.1. Définition de l'isotherme

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée Q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre $Q_e = f(C_e)$, à une température donnée. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emette et Teller en 1938. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi lesquelles l'isotherme de Langmuir [15]

I.8.2. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haut affinité) et C (partition constante) illustrent la forme de chaque type d'isothermes.

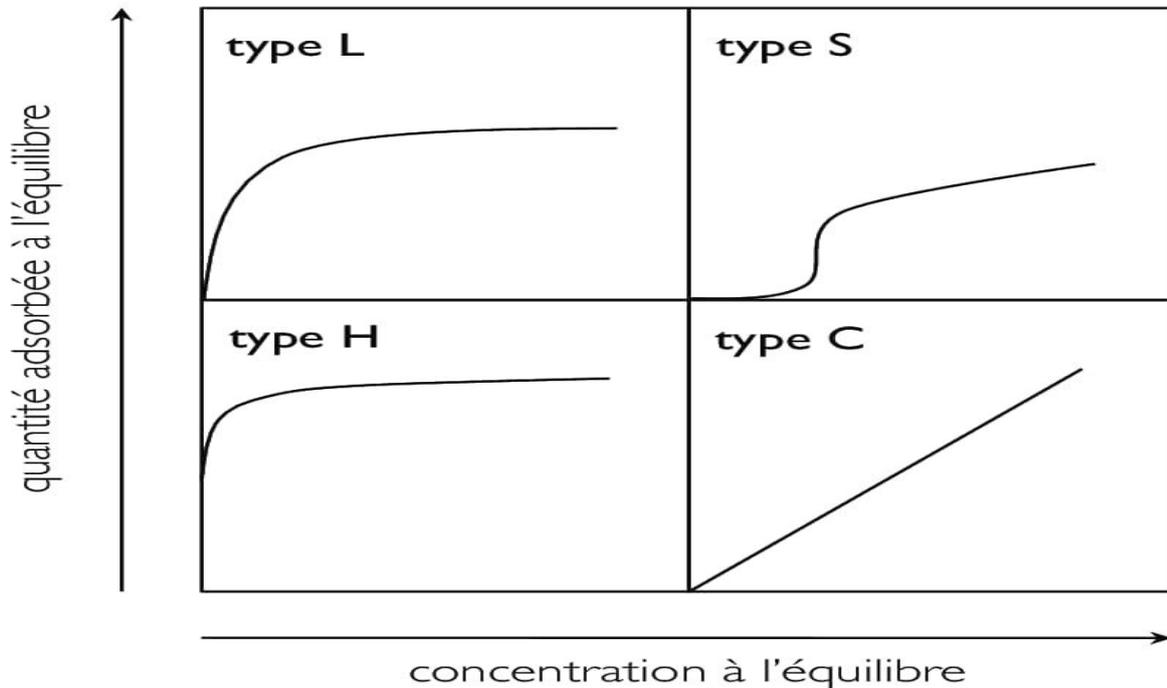


Figure I.3: Types des isothermes d'adsorption.

Cette classification prend en considération plusieurs hypothèses [16]:

- Le solvant se fixe sur les mêmes endroits que le liquide soluble. Cela signifie que le solvant et le soluté sont en compétition d'adsorption.
- La quantité de molécules de soluté qui peuvent être adsorbées à la surface du solide diminue lorsque la quantité adsorbée augmente.
- Les molécules se positionnent à la surface. On parle de l'adsorption verticale ou horizontale des molécules sur la surface.
- Finalement, les relations attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent de manière significative lors du processus d'adsorption.

I.8.2.1. Classe L

À faible concentration en solution, les isothermes de classe L présentent une concavité tournée vers le bas, ce qui indique une réduction des sites libres au fur et à mesure de l'adsorption. On observe ce phénomène lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont très faibles.

On la constate fréquemment lorsque les molécules sont adsorbées de manière horizontale, ce qui réduit leur attraction latérale.

De plus, elle peut se manifester lorsque les molécules sont adsorbées de manière verticale et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est minime. Dans cette situation, l'adsorption des molécules isolées est suffisamment puissante pour rendre les interactions latérales minimales [15]. Ces isothermes, connues sous le nom de "Langmuir", sont les plus courantes [17].

I.8.2.2. Classe S

La plupart du temps, les isothermes de cette classe décrivent une adsorption coopérative, où l'interaction entre adsorbat et adsorbat est plus importante que celle entre adsorbant et adsorbat. Il s'agit d'une courbe sigmoïde avec un point d'inflexion. On observe toujours cette isotherme en raison de la concurrence entre deux mécanismes opposés.

Les molécules adsorbées permettent à d'autres molécules d'être adsorbées plus tard. Cela s'explique par le fait que les molécules s'attirent par des forces de Van Der Waals et se regroupent en îlots dans lesquels elles se confrontent mutuellement [18].[19] Ce genre d'isotherme est observé lors de l'adsorption des polluants organiques apolaires sur les surfaces minérales chargées. Effectivement, ils sont peu familiers avec ces surfaces. Cependant, la faible adsorption d'un composé apolaire entraîne la formation d'une surface apolaire pour laquelle les autres molécules du même composé ont une plus grande affinité [20].[21] et [17]

I.8.2.3. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [15]

I.8.2.4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libre reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette class sont obtenues quand les pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recouru dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir [15]

I.8.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme illustre l'équilibre entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant à une température donnée.

Différentes théories ont été avancées afin d'expliquer ces isothermes. Ceux de Langmuir et Freundlich sont les isothermes les plus réputés.

I.8.3.1. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I.2})$$

Où :

q_e : la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

C_e : concentration du soluté en solution à l'équilibre.

K_F (L/g) et n (sans dimension) étant deux constantes.

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de $1/n$, différents allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

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

Plus $1/n$ est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation suivent en $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K_F et n , selon la réaction suivante :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \cdot \ln C_e + \ln K_F \quad (\text{I.3})$$

I.8.3.2. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;

- L'adsorption se produit en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface ;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption) ;
- Le nombre des sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée. L'isotherme est représentée par l'équation suivante [22].

$$q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (I.4)$$

Avec :

q_e : Représente le taux de recouvrement (mg/ g) ;

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

K_L : la constante de Langmuir en (L /mg).

Q_m : la capacité maximale de l'adsorbant (mg/ g)

Dans la relation de Langmuir se trouvent sous plusieurs formes linéaires sont :

- Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (I.5)$$

- Selon la représentation de Weber

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot K_L} + \frac{1}{Q_m} \cdot C_e \quad (I.6)$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées $1/q_e = f(1/C_e)$ ou $C_e/q_e = f(C_e)$, une droite dont la pente et d'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer Q_{max} et K_L .

I.9. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les littératures font référence à plusieurs modèles cinétiques tels que le modèle de Lagergren (un modèle de pseudo-première ordre) et le modèle cinétique faux de deuxième ordre on a employé ces modèles afin d'évaluer le processus d'adsorption. et déterminer certaines informations spécifiques telles que la constante de taux et la quantité absorbée à l'équilibre

I.9.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Les modèles cinétiques sont considérés comme l'un des plus anciens, il a été proposé en 1898 par Lagergren, on considère donc que l'adsorption est limitée par la formation d'une liaison entre le soluté et le site actif [23]

Dans ce modèle, on a supposé que la vitesse d'adsorption à l'instant t est liée à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant, et que l'adsorption est bidirectionnelle. [24]

L'équation différentielle de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption de 1er ordre est :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_{ads}) \quad (I.7)$$

Avec :

K_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1}) ;

q_{ads} : la capacité d'adsorption à l'instant « t » (mg/g) ;

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

L'intégration de l'équation entre 0 et t conduit à l'équation :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 \cdot t \quad (I.8)$$

La valeur de q_{ads} en mg/g est à l'instant t est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$q_{ads} = \frac{V}{m} \cdot (C_0 - C_e) \quad (I.9)$$

Avec :

V : volume de la solution (L) ;

m : la masse de l'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale (mg/L) ;

C_e : concentration résiduelle à l'instant t (mg/g) ;

q_t : quantité du produit adsorbé par unité de masse de l'adsorbant exprimé en (mg/g) ;

I.9.2. Modèle pseudo-second ordre

Ce modèle développé par Y.S. Ho et G. McKay en 1998 [25] traduit l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-second ordre suit l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (I.10)$$

Qui a pour solution :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t \quad (I.11)$$

Cette relation s'écrit également dans autre forme linéaire

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + t \cdot \frac{1}{q_e} \quad (I.12)$$

K_2 : constante de vitesse du second ordre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

Notons que K_2 et q_e sont déterminés en traçant en fonction de t .

I.9.3. Modèle d'Elovich

Elle peut être exprimée par [24] :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \tag{I.13}$$

Où :

α : la vitesse initiale d'adsorption (mg/g. min)

B : la constante de désorption (g/mg).

Pour simplifier l'équation d'Elovich il a été supposé que $\alpha \beta t \gg 1$ et que $q_t = 0$ à $t = 0$, donc on obtient :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \tag{I.14}$$

On trace $q_t = f(\ln t)$ on peut déterminer les valeurs de α et β

I.10. Thermodynamique d'adsorption

La mesure de la principale caractéristique qui permet de distinguer la chimisorption de la physisorption est la chaleur d'adsorption. L'équation suivante permet de lier la variation d'énergie libre de Gibbs ΔG^0 au coefficient de distribution (K_d) de l'adsorbant à l'intérieur des pores de l'adsorbant.

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln K_d \tag{I.15}$$

A l'équilibre on a :

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_d \tag{I.16}$$

D'où :

$$\ln K_d = - \frac{\Delta G^0}{RT} \tag{I.17}$$

Les solutions de la variation de l'enthalpie libre sont connues, selon les lois de la thermodynamique, par la relation suivante :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \tag{I.18}$$

ΔS^0 est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta S^0 = - \frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{T} \tag{I.19}$$

La valeur de ΔG^0 de l'équation (I.16) est remplacée par l'équation (I.19), ce qui donne l'équation suivante :

$$\ln K_d = - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \tag{I.20}$$

L'équation suivante définit le coefficient de répartition du soluté dans l'adsorbant et dans la solution :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \tag{I.21}$$

La représentation de l'étude thermodynamique est la droite $\ln K_d$ en fonction de $\frac{1}{T}$

ΔG° : L'enthalpie libre de Gibbs ;

ΔH° : L'enthalpie ;

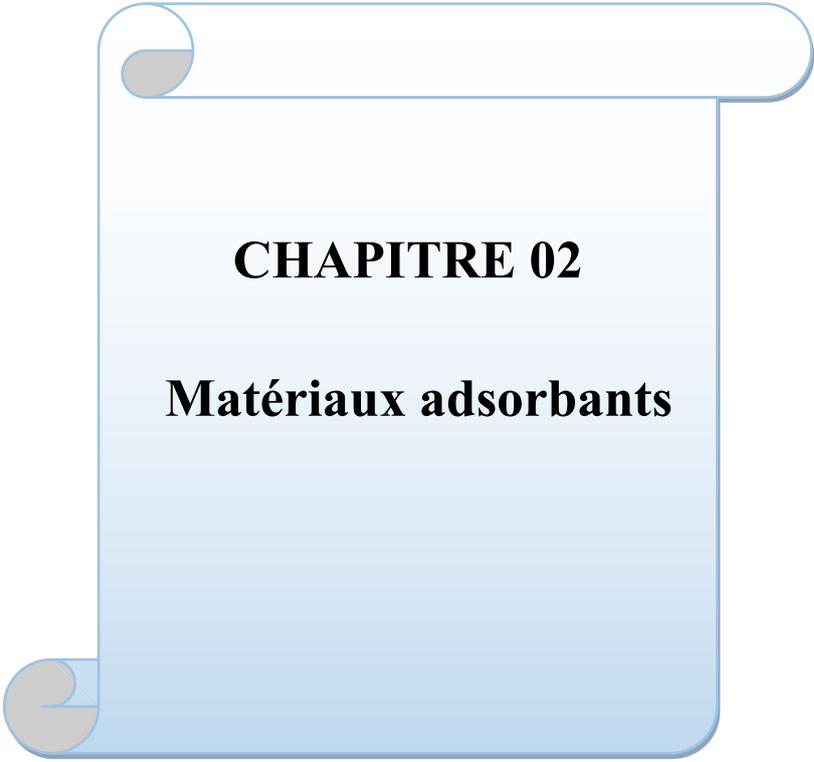
ΔS : L'entropie ΔG L'enthalpie libre de Gibbs ;

K_d : coefficient de distribution ;

C_e : concentration a l'équilibre de l'adsorbat ;

T : température absolue (K);

R : constante des gaz parfait.



CHAPITRE 02

Matériaux adsorbants

INTRODUCTION

Les adsorbants sont des substances solides qui servent à éliminer les types de phase indésirables, qu'ils soient liquides ou gazeux. Ils sont présents en poudre ou en granulés. Les caractéristiques chimiques, physiques, mécaniques et structurelles de l'adsorbant sont étroitement liées à sa sélection, notamment sa porosité et sa surface particulière. Ces caractéristiques ont un impact direct sur sa capacité d'adsorption.

II.1. Propriétés de l'adsorbant

Tous les solides sont des adsorbants. Cependant, les adsorbants peuvent avoir une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse). Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques dépassant $100 \text{ m}^2/\text{g}$, jusqu'à quelques milliers de m^2/g (Moreno-Castilla et al. 1993). La majeure partie de la surface adsorbée se situe dans les pores ; certaines molécules ne peuvent pas être absorbées par des pores trop petits pour leur taille.

On définit selon la nomenclature IUPAC les différentes classes de pores suivantes :

- **Macropores** : diamètre du pore $> 50 \text{ nm}$.
- **Mésopores** : $2 \text{ nm} < \text{diamètre du pore} < 50 \text{ nm}$.
- **Micropores** : diamètre du pore $< 2 \text{ nm}$.

Les adsorbants les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires)

Tableau II.1 : Principales caractéristiques des adsorbants.

ADSORBANTS	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des Pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique Apparente (kg/m ³)
Charbon actif	400 - 2000	1,0-4,0	0,4-0,8	300-600
Tamis moléculaires carbonés	300 - 600	0,3-0,8	0,35-0,5	500-700
Zéolites	500 - 800	0,3-0,8	0,3-0,4	600-750
Gels de silice	600 - 800	2,0-5,0	0,4-0,5	700-800
Alumines activées	200-400	1,0-6,0	0,3-0,6	800-950
Adsorbants à base de polymère	100-700	4,0-20	0,4-0,6	800-950

II.2. Matériaux adsorbants

II.2.1. Biosorbant

Les biosorbants sont principalement constitués de déchets agricoles et industriels qui possèdent des propriétés intrinsèques qui leur permettent d'adsorber.

Les déchets agricoles tels que l'écorce de pin, l'écorce de hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, la pulpe de betterave, la fibre de jute, la noix de coco et le coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les balles de riz, les coques d'arachide, biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures et les champignons [28]. Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des biopolymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine et le chitosane.

En plus de leur grande disponibilité et de leur faible coût d'obtention, les biosorbants ainsi que les polymères sont généralement appelés sorbants bon marché « low-cost ». En fait, Bailey et al [29] ont noté que le sorbant est décrit comme « bon marché » s'il est abondant. Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel.

Ces derniers regroupent les matériaux d'origine végétale, qui sont riches en tanin qui, grâce aux groupements poly-hydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines.

II.2.1.1. La cellulose

Le composant le plus répandu des parois des cellules des matériaux végétaux est la cellulose, car ce polymère de glucose ($C_6H_{12}O_6$) est la structure principale des végétaux [30], car il représente 40 à 60% de la biomasse lignocellulosique [31]. Plus de 60% de cellulose est présente dans certains matériaux végétaux : le coton représente 90% et le lin 80% [32]. Les matériaux cellulosiques ont une longue histoire. La cellulose du coton était utilisée par de nombreuses civilisations pour fabriquer des étoffes dès 600 av. J.-C. Le coton a été tissé dans les premiers temps en Inde, en Perse, en Chine et au Japon. Le papyrus, une plante à fibres cellulosiques longues, a été utilisé par les Égyptiens pour la première fabrication du papier vers 4000 av. J.-C [32]. La structure chimique de la cellulose est polymérique linéaire, avec une formule chimique $[(C_6H_{10}O_5)]_n$. Selon la Figure II.1, elle est constituée de résidus de glucose (de 300 à 3000) qui sont liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4) glucosidiques. [33]

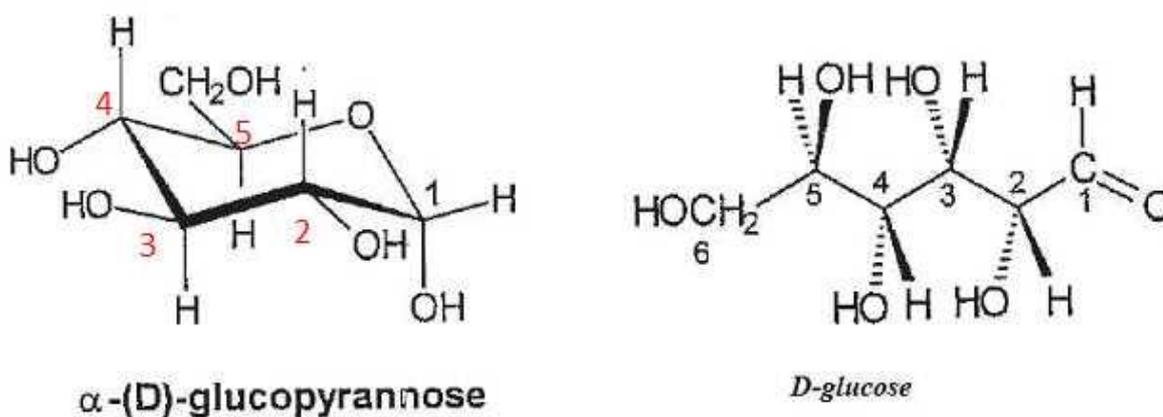


Figure II.1 : Représentation schématique d'une liaison β (1 \rightarrow 4) de glucose [34].

La formation de liaisons d'hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires entre les groupements OH de la même chaîne de cellulose et les chaînes de cellulose voisines entraîne une disposition parallèle des chaînes et la formation d'une structure cristalline supramoléculaire.

En raison de cette orientation, la structure globale présente une conformation linéaire. On regroupe plusieurs molécules de cellulose en paquets et on obtient des structures connues sous le nom de « micelles ». Les micelles se regrouperont de manière parallèle et seront reliées transversalement par des liaisons hydrogène afin de créer des "microfibrilles" de quelques microns de diamètre [33]. (Figure II.2).

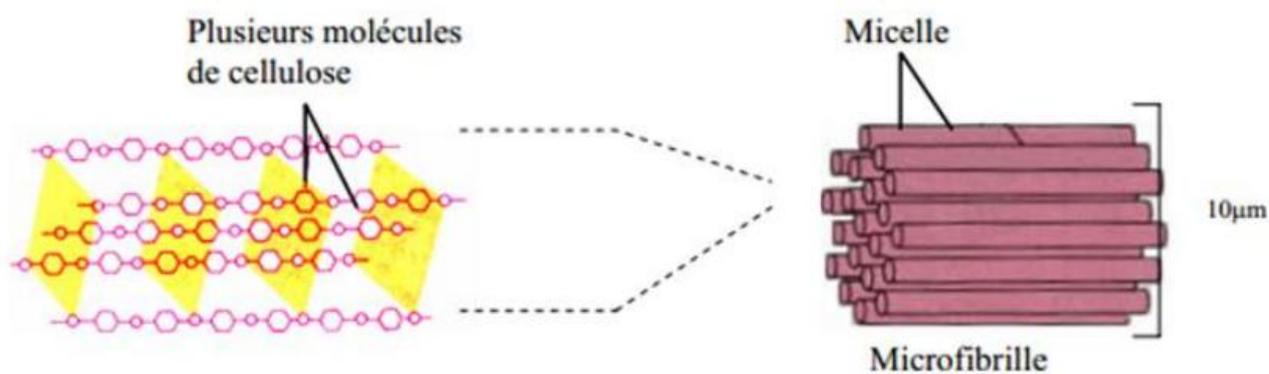


Figure II.2 : Structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes [34].

Différentes molécules de cellulose se regroupent en microfibrilles [33]. La cellulose ne peut pas être dissoute dans la majorité des solvants. La chimiothérapie de la cellulose est une méthode prometteuse qui permet de modifier ses caractéristiques physiques et chimiques pour améliorer son adsorption et éliminer divers polluants [34].

II.2.1.2. Hémicellulose

L'hémicellulose est une classe de sucres hétérogènes ramifiés [35]. Ils sont constitués d'environ 50 unités de sucres simples, dont l'ingrédient principal est le xylane, lié par des liaisons glucosides β (1 \rightarrow 4) [17]. Considérées comme les deuxièmes sucres les plus abondants après la cellulose, les chaînes polymères hémicellulosiques ont des rameaux courts et amorphes. L'amorphisme rend l'hémicellulose partiellement soluble.

La valorisation de l'hémicellulose est prospère tel que la fabrication des substances filmogènes [35]. Les liaisons hydrogène de l'hémicellulose avec la cellulose se trouvent à la surface des microfibrilles [33].

II.2.1.3. Chitine

La chitine est un polymère linéaire qui contient un grand nombre de groupes aminés fonctionnels. Il forme le squelette de divers arthropodes, tels que les crustacés et les insectes, et dans les parois cellulaires, il y a certains types de champignons. La chitine possède une excellente capacité

d'adsorption. Mais son acétylène dérivé, le chitosane, est largement employé dans les processus d'adsorption, car il possède des groupes aminés qui lui confèrent une capacité d'adsorption accrue. On peut extraire du chitosane de manière chimique ou naturelle à partir des parois cellulaires de certains champignons.

II.2.1.4. Lignine

La lignine joue un rôle essentiel dans les plantes. Le polymère est le plus abondant phénolique aromatique dans la nature [34], dont la proportion diffère selon les espèces panachées [35]. Sa principale fonction consiste à renforcer les fibres de cellulose.

Il garantit aussi la solidité et l'étanchéité du système de drainage des racines vers les feuilles. La lignine offre aussi une protection à la plante contre la détérioration. [34] La lignine est un polymère constitué par trois types de monomères : le coniféryle, le p-coumaryle et les alcools sinapiques.

La lignine, étant très résistante à la compression, confère aux cellules végétales de la solidité. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. La lignine est très résistante de nombreux agents chimiques et biochimiques, cependant, il est difficile pour l'embryon extrait d'avoir des structures différentes de celles de la lignine naturelle (protogénine).

En outre, sa variété structurale élevée en fait un polymère de valeurs rare. On utilise la lignine en tant qu'additif dans les adhésifs. La principale méthode de valorisation de la lignine, qui possède un fort pouvoir calorifique, demeure la combustion.

II.2.2. Charbon actif

Les adsorbants les plus couramment utilisés dans le traitement de l'eau contaminée sont le charbon actif ou le charbon actif commercial. Le charbon de bois est produit à partir de diverses ressources telles L'utilisation de bois (tels que les pinèdes), des coquilles de noix de coco, du charbon bitumineux, la tourbe ou le lignite, et toute matière organique à base de carbone peut produire un adsorbant de carbone. La disponibilité et le coût de ces matières premières ainsi que les propriétés recherchées sur le produit final orientent le choix.

Les qualités adsorbantes du charbon actif dépendent du matériau et du processus transformation et processus d'activation. Les charbons activés sont généralement présents sous forme de poudres ou de granulés.

II.2.3. Bentonite

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute (Huang et al. 2017) : $Si_4(Al_{(2-x)}R_x)(O_{10}, H_2O)(C_{ex}, nH_2O)$ ou $Si_4(Al_{(2-x)}R_x)(H_2O)n$ avec :

- ✓ R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni
- ✓ Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

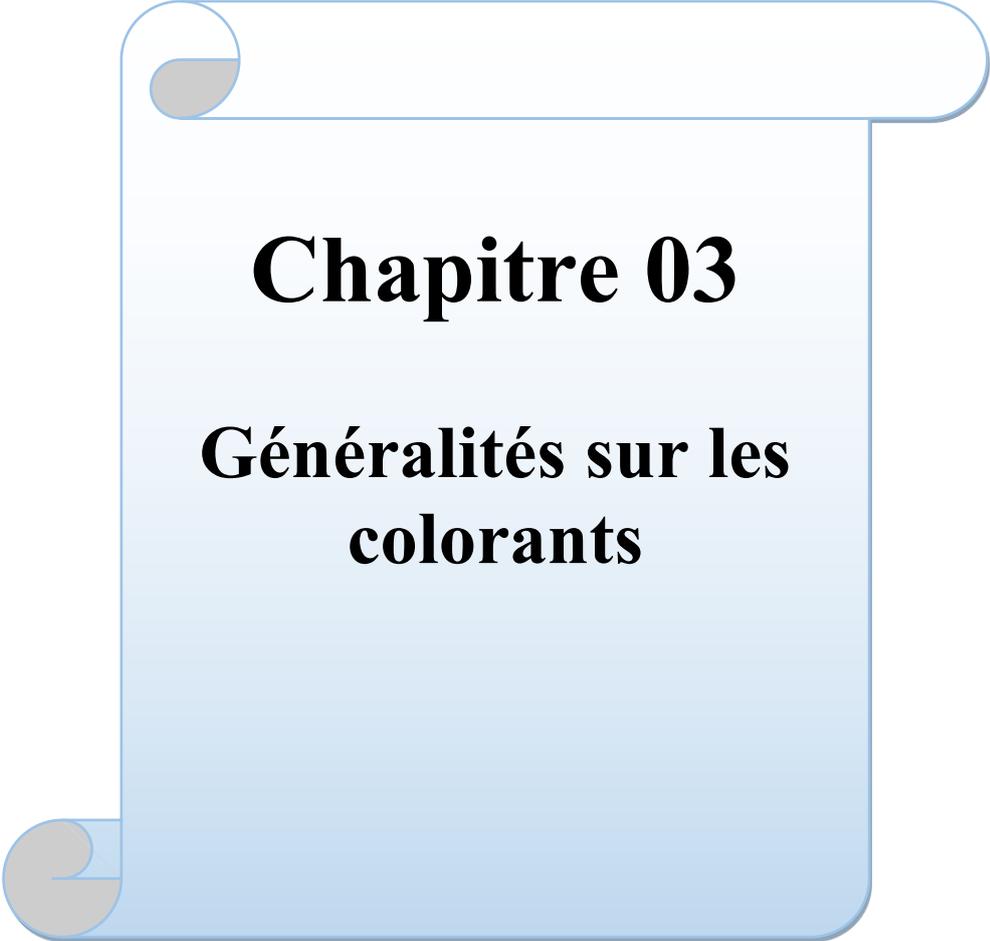
La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs, ...etc.). Les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études.

II.2.4. Argiles

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique. L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (2 μ m) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, et les propriétés d'adsorption [36]

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Les argiles sont très répandues dans la nature, douces au toucher, ils s'écrasent sous une faible pression et ils sont de couleurs variées : blanches, jaunes, rouges, vertes, bleues, grises ou noires, selon la nature des impuretés qu'elles renferment. Leurs caractères communs et distinctifs sont :

- Leur plasticité, qui leur fait conserver l'empreinte qu'elles reçoivent. Elle est variable selon la nature de l'argile
- La propriété de former avec l'eau une pâte tenace, d'une odeur sui generis, se laissant modeler et durcissant par la dessiccation. Les argiles ne constituent pas une matière définie et unique mais sont composées des associations complexes de minéraux ce sont des silicates d'alumine hydratés d'une structure feuillet qui l'on appelés phyllosilicates.



Chapitre 03

Généralités sur les colorants

INTRODUCTION

L'homme a mis des couleurs dans sa vie dès les débuts de son aventure : céramique mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiens, décors corporels d'habitants primitifs ...etc.



Figure III.1: Les colorants.

L'industrie des colorants est maintenant un domaine capital de la chimie. Elle est utilisée en grandes quantités comme colorant pour les textiles, les plastiques, le cuir, l'impression, le papier, le bois, l'encre et le tannage.

Ils sont également utilisés pour préparer des peintures en tant qu'additifs pour colorer les produits alimentaires et pharmaceutiques. Les colorants servent aussi à l'industrie des cosmétiques, coloration des métaux (aluminium anodisé), en photographie, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique [37]

Les colorants textiles synthétiques sont exclusivement composés de produits organiques. Les colorants textiles classés selon leur composition chimique (azoïques, anthraquinoniques, au soufre, à base de triphénylméthane, indigoïdes, à base de phtalocyanines, etc.) ou selon leur domaine d'application.

III.1. Généralités sur les colorants

III.1.1. Définition de colorant

Un colorant est une substance chimique qui possède une coloration qui peut être transmise à d'autres corps. Il s'agit d'un composé aromatique et organique sans goût.

Les premières couleurs provenaient de plantes (garance, indigo, gaude...) ou même d'animaux (carmin extrait de la cochenille). Actuellement, la quasi-totalité des colorants utilisés proviennent des hydrocarbures présents dans le goudron de houille.

En outre, les colorants sont des corps (chromogène) qui absorbent la lumière dans le visible et qui réfléchit les couleurs complémentaires de celles absorbées. Généralement, une molécule type de colorant est constituée de trois parties :

Un chromophore : qui est en quelque sorte la portion responsable de couleur du composé.

Un groupe solubilisant : qui améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être potentiellement appliqué en milieu aqueux.

Un auxochromes : qui est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support.

III.2. Nature des colorants

Les colorants, qu'ils soient naturels ou synthétiques, sont des substances chimiques colorées, généralement organiques, qui ont la capacité de donner une couleur durable au support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Selon la terminologie industrielle contemporaine, un colorant est défini comme un produit contenant du colorant organique pur, ainsi que divers additifs et agents de coupage, qui rendent son utilisation plus facile.

Il est. L'absorption des rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 700 nm) est une caractéristique des matières colorantes [38]. Le spectrophotomètre permet de déterminer cette absorbance en mesurant l'absorbance du colorant en fonction de la longueur d'onde [39]. Il y a deux catégories de colorants :

III.1.2.1. Colorants naturels

Il existe une palette de couleurs similaire aux couleurs naturelles, plus des milligrammes de couleur. Couleurs artificielles. Les colorants naturels sont des extraits de plantes, d'arbres et de lichens Ou des insectes et des visites. Couleurs combinées avec plus de chiffres.

A l'intersection de deux catégories de couleurs naturelles : les couleurs en display et les couleurs en tank. Ceux-ci sont d'abord solubles dans l'eau.



Figure III.2: exemple de Colorants naturels.

III.1.2.2. Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques sont fabriqués à partir de composés tels que le benzène, qui est obtenu par distillation de la houille. C'est pourquoi les colorants synthétiques sont souvent désignés sous le nom de colorants de goudron de houille. Les intermédiaires sont obtenus à partir de ces matières premières grâce à une série de procédés chimiques, qui en général impliquent le remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogènes du produit initial par des éléments ou des radicaux spécifiques.

III.3. Classification des colorants

Les catégories les plus fréquemment utilisées dans l'industrie reposent sur les caractéristiques chimiques des colorants synthétiques et sur les techniques d'application aux divers substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

III.3.1. Classification chimique

Les colorants sont classés en fonction de leur structure chimique en fonction de la nature du groupe chromophore [40].

III.3.1.1. Colorants anthraquinoniques

Ils sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [41]

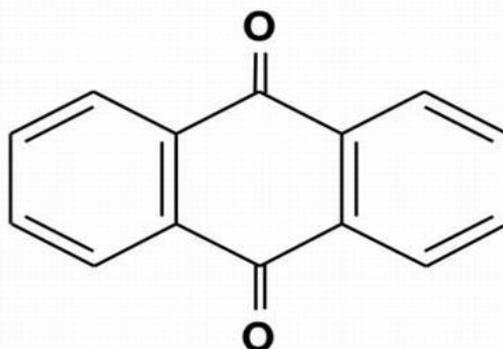


Figure III.3: Exemple de colorant anthraquinoniques.

III.3.1.2. Colorants azoïques

Les colorants azotés sont des substances organiques qui contiennent un groupe azoté qui se révèle être utilisé dans le domaine textile [42]. Les colorants les plus fréquemment employés dans le secteur textile sont ceux-ci.

Les colorants azotés présentent une grande résistance à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène, ce qui les rend très utilisés dans l'industrie textile [43].

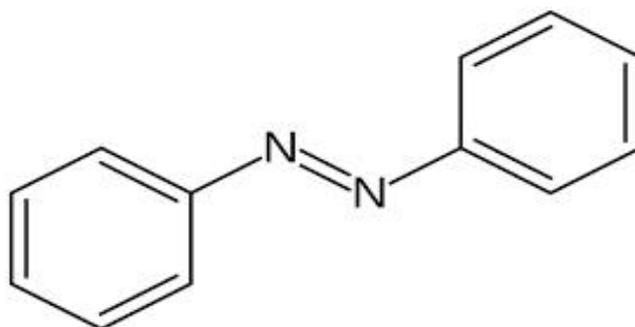


Figure III.4: Exemple de colorant azoïque.

III.3.1.3. Colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [44].

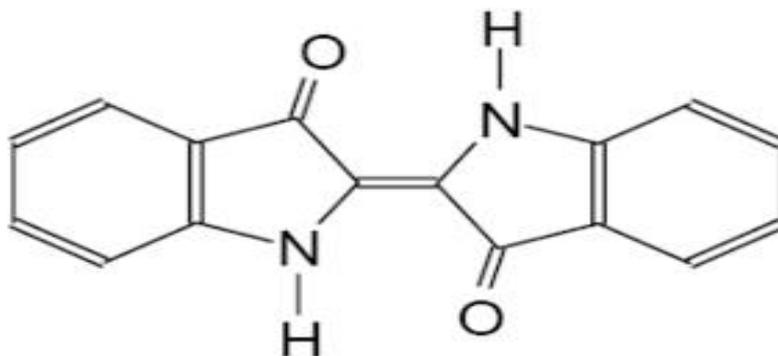


Figure III.5 : Exemple de colorant indigoïde.

III.3.1.4. Colorants xanthène

Les colorants les plus couramment utilisés pour ces applications sont les colorants fluorescents, avec la fluorescéine étant le composé le plus répandu. Ces colorants possèdent une fluorescence intense qui permet leur utilisation comme marqueurs en cas d'accidents maritimes ou pour tracer l'écoulement de rivières souterraines, de flux de rejets, etc. Bien qu'ils soient rarement utilisés comme teinture, leur utilisation en tant que marqueurs est bien établie

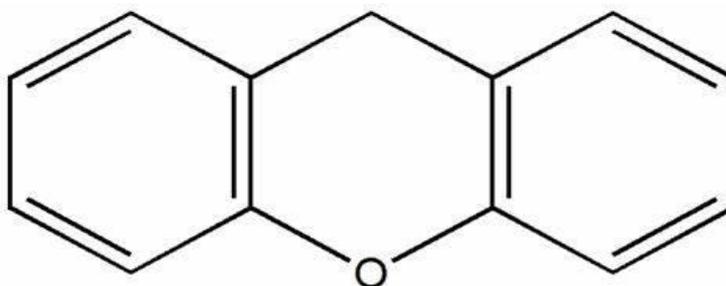


Figure III.6: Exemple de colorant relaxant.

III.3.1.5. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.

Actuellement, bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques et sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, on les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique.

L'intensité de la coloration des triphénylméthanés est due au système conjugué étendu de l'ion cationique. Le carbocation central est associé aux trois noyaux benzéniques, ce qui entraîne une délocalisation importante de la charge positive [45].

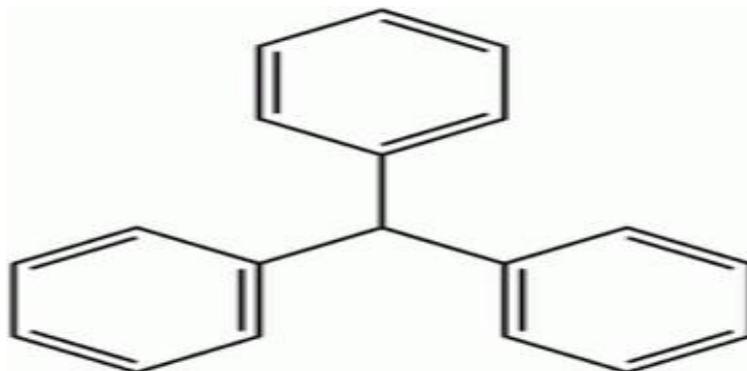


Figure III.7: Exemple des colorants triphénylméthanés.

III.3.1.6. Colorants phtalocyanine

La structure complexe de ces colorants repose sur l'atome central de cuivre. On obtient les colorants de ce groupe en réagissant avec du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [46].[44].

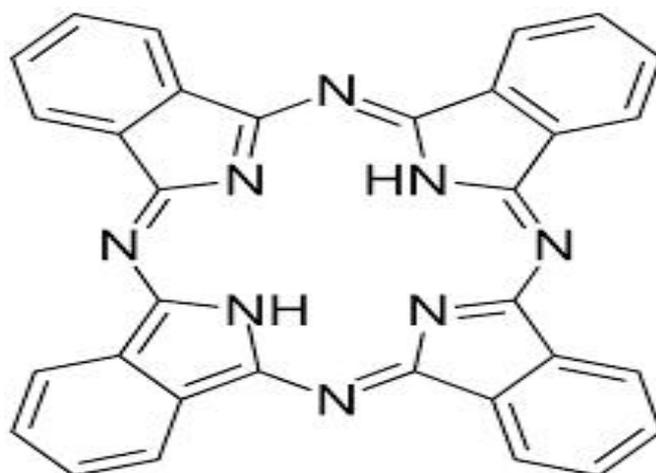


Figure III.8 : Exemple de colorant phtalocyanine.

III.3.1.7. Colorants nitrés et nitrosés

Cette catégorie de colorants est très peu nombreuse et relativement ancienne. Actuellement, ils sont encore employés en raison de leur prix très abordable en raison de leur structure moléculaire simple, qui se caractérise par la présence d'un groupe nitro () en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [44], [48].

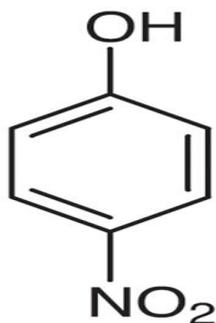


Figure III.9 : Exemple de colorant nitré ou nitrosé.

III.3.2. Classification tinctoriale

III.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau

III.3.2.1.1. Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [44], [49].

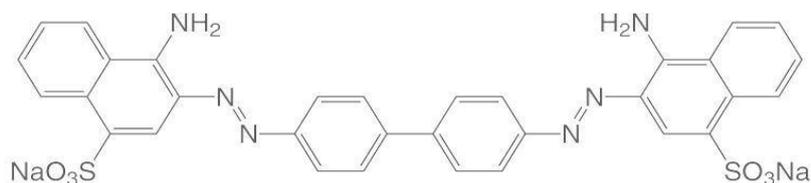


Figure III.10 : Squelette de Rouge Congo.

III.3.2.1.5. Colorants de cuve

L'indigo se démarque parmi les colorants naturels par sa méthode d'application qui implique la préparation d'un pot, une solution résultant de la réduction alcaline. On a utilisé l'expression "cuve" pour désigner une gamme de colorants qui ont pour caractéristique commune d'être insolubles dans l'eau, mais qui peuvent être réduits en un dérivé leuco qui présente une affinité pour les fibres.

III.3.2.1.6. Colorants à mordant

Un grand nombre de colorants naturels ne peut se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux tels que Al, Fe, Co, Cr avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile.

III.3.2.1.7. Colorants au soufre

Ces colorants ont un poids moléculaire élevé et sont obtenus par sulfuration de combinaisons organiques.

Par réduction, ils sont convertis en leuco dériver sodique en utilisant du sulfure de sodium. Les colorants obtenus présentent une excellente résistance à la lumière et à l'eau, cependant, ils ne sont pas résistants au chlore [50].

III.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau

Leur appellation est de colorants plastosolubles. Ces couleurs ont été développées suite aux problèmes rencontrés lors de la teinture des acétates de cellulose. Plusieurs autres catégories de colorants insolubles dans l'eau existent également, comme les colorants de cuve, les colorants au soufre et les colorants d'oxydation [51], [52].

III.4. Utilisation et applications des colorants

Les colorants sont utilisés dans différents secteurs, tels que [53] :

- Pigments dans le secteur des matières plastiques.
- Encre et papier pour l'imprimerie.
- Colorants utilisés dans le secteur de l'agro-alimentaire.
- Pigments utilisés dans l'industrie du bâtiment pour la peinture, les matériaux de construction et les céramiques.
- Colorants pour les cheveux dans le domaine des produits cosmétiques.

- Les colorants et les conservateurs dans le domaine de la pharmaceutique.
- Application dans les combustibles et les huiles dans le secteur de l'automobile, notamment.
- Colorants textiles pour diverses utilisations telles que la couture, la décoration, le sport, la santé, etc...

III.5. Toxicité des colorants

La toxicité est due à la méconnaissance de la composition chimique des colorants par les chercheurs et les utilisateurs, ainsi qu'à la méthode utilisée. Des recherches ont démontré que les colorants azoïques ont des effets toxiques et cancérigènes, ce qui demande un traitement de l'effluent contenant ces colorants. Avant de s'échapper et d'être utilisé dans le milieu. La présence de divers groupes cancérigènes, tels que les groupes aromatiques, phtalogines, cyanure, baryum et sel de plomb, explique la toxicité des colorants. Ces groupes peuvent attaquer les bases Pyrimidines d'ADN et d'ARN, ce qui entraîne une modification et une augmentation du risque de cancer dans le code génétique [53].

III.5.1. Toxicité pour la santé humaine

Ces colorants peuvent entraîner des conséquences néfastes sur la santé, telles que :

- ✓ Leur capacité à être mutés.
- ✓ Leur toxicité.
- ✓ Son lien avec la maladie de la thyroïde.
- ✓ Cause la formation de tumeurs dans les glandes surrénales.
- ✓ Renferme des composés cancérigènes.
- ✓ Sa contribution au système nerveux central.
- ✓ Absence ou absence de certaines enzymes.
- ✓ Son aptitude à accroître la perméabilité de l'intestin [54].

III.5.2. Toxicité environnementale

La plupart des colorants synthétiques sont beaucoup plus polluants que les colorants naturels, car ils produisent des sous-produits toxiques lorsqu'ils sont rejetés directement dans l'environnement naturel sans avoir reçu de traitement spécifique des composants toxiques. Ces déchets peuvent rester dans l'environnement pendant un certain temps et causer des perturbations significatives dans les mécanismes naturels des plantes et des animaux, tels que l'inhibition de la croissance des plantes aquatiques, la destruction d'une classe de poissons et de micro-organismes, ainsi que la capacité des cours d'eau à se purifier eux-mêmes [55].

III.6. Opérations de traitement des colorants

Les chercheurs ont élaboré et testé différentes méthodes physiques, chimiques et biologiques afin de traiter les eaux usées qui renferment de nombreux colorants, en raison de la croyance largement répandue selon laquelle les colorants sont des substances toxiques et persistantes dans l'environnement [57]. En raison de leur confinement varié et du traitement des colorants, il est essentiel de mettre en œuvre une cascade thérapeutique afin de supprimer progressivement différents polluants. Dans un premier temps, il est nécessaire de supprimer la contamination insoluble en utilisant des prétraitements tels que le criblage, l'enlèvement de sable et d'huile, ou des traitements physiques ou physico-chimiques pour séparer le solide du liquide. Dans les secteurs textiles, différentes méthodes sont employées.

III.6.1. Traitement Physique

- ✓ Les différentes techniques de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation)
- ✓ L'adsorption sont incluses.
- ✓ La filtration, l'osmose inverse.
- ✓ L'incinération.

III.6.2. Adsorption Chimique

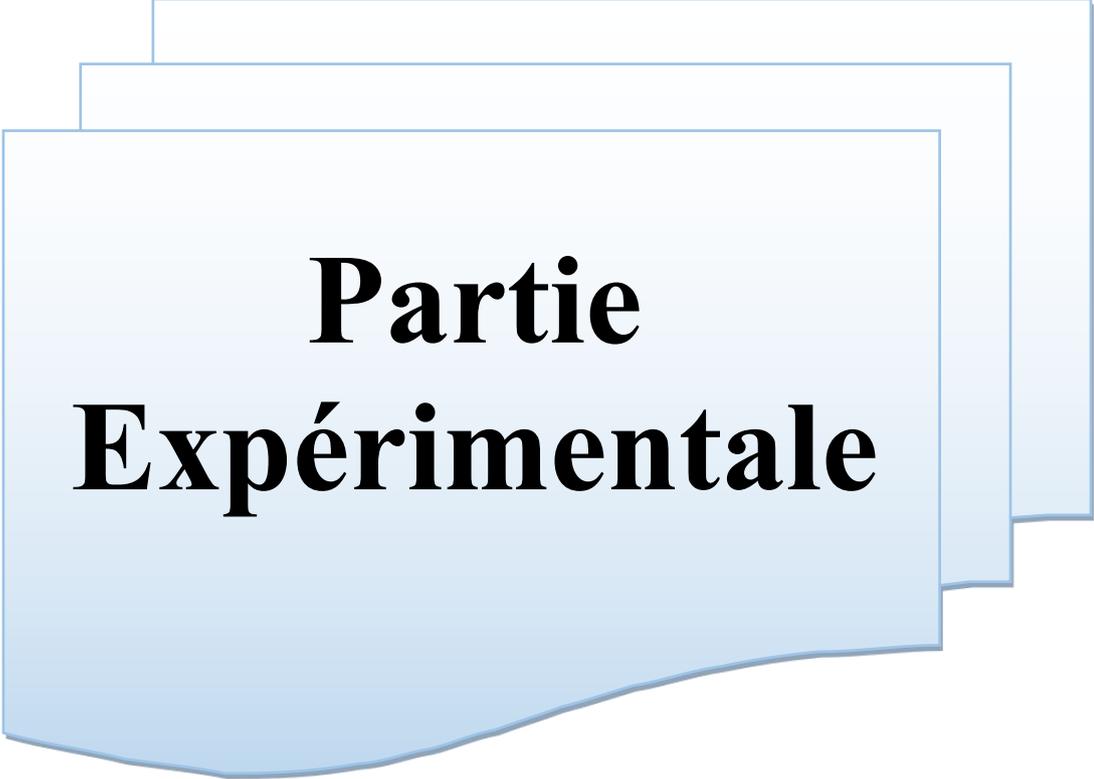
Qui comprend l'emploi de :

- ✓ L'oxydation traditionnelle (oxygène, ozone, oxydants comme le NaOCl, etc.).
- ✓ La méthode métrique complexe.
- ✓ L'échange d'ions.

III.6.3. Biologique

Et qui inclut :

- ✓ Le processus aérobie.
- ✓ Le processus anaérobie [58].



**Partie
Expérimentale**



Méthodes et Techniques

Introduction

L'objectif de cette section est de présenter les différentes techniques utilisées lors de l'étude expérimentale, ainsi que les méthodes d'analyse et de mesure utilisées pour suivre le développement du processus d'adsorption du vert de malachite par le matériau synthétisé.

IV.1. Matériel et produits utilisés

IV.1.1. Matériels utilisés

- ✓ Bêchers (1000 ml ,250 ml) ;
- ✓ Erlenmeyer ;
- ✓ Verres à montre ;
- ✓ Eprouvette graduée ;
- ✓ Entonnoirs ;
- ✓ Pissettes ;
- ✓ Spatule ;
- ✓ Fioles (100 ml, 250 mL et 500 mL) ;
- ✓ Pipettes (1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL).
- ✓ Papier filtre.
- ✓ Barreau magnétique.
- ✓ Flacons.

IV.1.2. Appareillage :

- **Plaque chauffante** : Les solutions ont été chauffées et agitées grâce à des plaques chauffantes à agitation magnétique La marque est ONILAB RCT380-Pro LCD.



Figure IV. 1: plaque chauffante.

- **pH-mètre** : On a vérifié le pH des solutions en utilisant un pH-mètre à affichage numérique équipé d'une électrode en verre combinée. On peut modifier le pH des solutions en ajoutant de l'acide chlorhydrique (0.1 N) ou de la soude (0.1 N). La marque de testeur de pH numérique de paillasse pour liquides est Biobase Lab

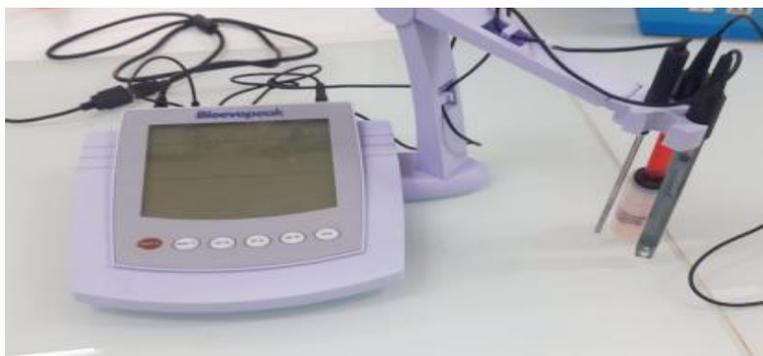


Figure IV.2: pH mètre.

- **Balance** : Toutes les pesées ont été réalisées à l'aide d'une balance analytique de marque Scaltecde précision $\pm 0,0001$ g. La marque est Bio-base chine.



Figure IV.3: Balance électronique.

- **Etuve de séchage** : les étuves de séchage disposent d'un vaste domaine d'utilisation. Elles sont utilisées pour toutes les tâches de séchage ou de stérilisation La marque est MEMMERT.



Figure IV.4 : Etuve de séchage.

- **Agitateur** : Indispensable au scientifique, le moteur est l'équipement principal du laboratoire. Faciliter le processus de mélange de différents éléments, permettant un mélange homogène, et donc des résultats précis.



Figure V.5 : Agitateur

- **Spectrophotomètre UV/Visible** : Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties : la source, le détecteur et le système dispersif (combiné à un monochromateur). Celles-ci peuvent se présenter séparément, ce qui permet de construire le système adapté à l'application à laquelle on le destine, mais peuvent également être intégrées dans un même instrument, pour les appareils d'analyse chimique. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique,

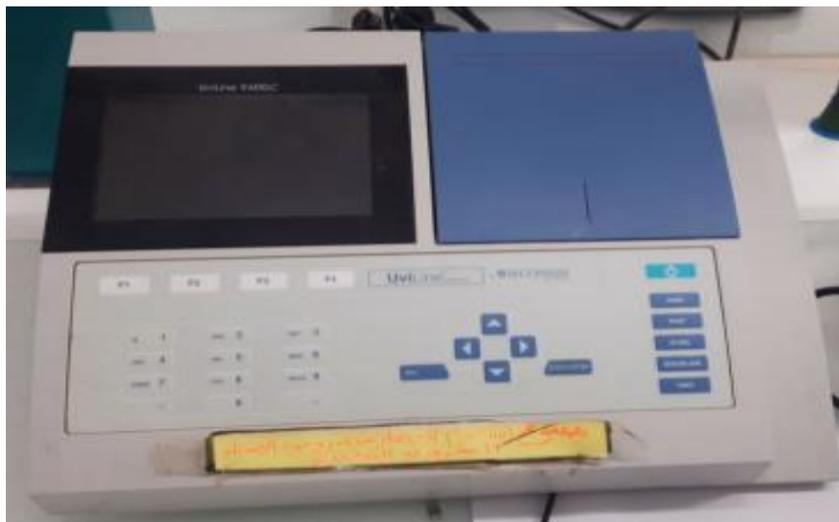


Figure IV.6: Appareil de la spectroscopie UV-visible. avant ou après le système dispersif. La marque est SECOMAM 9000.

Un spectrophotomètre d'adsorption UV visible a été utilisé, Les différentes parties essentielles d'un spectrophotomètre sont :

✓ **Source lumineuse**

La source lumineuse doit émettre des radiations sur toute l'étendue du spectre étudié. Pour les spectrophotomètres d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet, la source lumineuse est une lampe d'hydrogène ou de deutérium qui émet des radiations continues entre 180 – 380 nm.

La lampe couvre donc la région analytique de l'ultraviolet entre 200 – 380 nm. Pour les spectrophotomètres d'absorption visible, la source lumineuse est une lampe au tungstène, dont le spectre d'émission est continu entre 380–700 nm.

La région du spectre visible entre 380–700 nm est donc couverte.

✓ **Sélecteur de longueur d'onde**

Le sélecteur de longueur d'onde est un réseau qui est une plaque de verre munie de stries parallèles, ayant la propriété de disperser la lumière en ses diverses composantes.

✓ **Fentes**

Les fentes ont pour rôle de diriger un faisceau de rayons lumineux parallèles vers la cellule contenant l'échantillon. La fente placée entre le sélecteur de longueur d'onde et la cellule a également pour rôle de réduire la largeur de la raie afin d'obtenir la meilleure résolution possible.

✓ Cuvettes

Les cuvettes contenant les échantillons en solution doivent laisser passer la lumière dans la région étudiée.

Elles peuvent avoir différentes formes : carrées, rectangulaires ou cylindriques et leur largeur qui correspond à l'épaisseur du milieu traversé par la lumière, est variable, quoique la largeur standard soit de 1cm.

IV.1.3. Produits chimiques

- **Acide sulfurique (H_2SO_4)** : la masse molaire égale à $98,078 \pm 0,006$ g/mol, densité 1.84 g/ml, incolore a jaune
- **Acide chlorhydrique (HCl)** : pureté 37%, densité 1.19 et de masse molaire égale à 36,5g/mol, de marque (Sigma-Aldrich).
- **Soude (NaOH)** : pureté 97%, et de masse molaire égale à 40 g/mol, de marque (Biochem Chemopharma).

IV.2. Colorant étudié : vert malachite (malachite green)

IV.2.1. Définition

La malachite verte est un composé chimique dangereux principalement considéré comme un colorant bleu-vert. Triphénylméthane est un colorant utilisé comme colorant pour des matériaux tels que la soie, le cuir et le papier. Il est d'un vert vif et peut servir d'antimicrobien dans le domaine de l'aquaculture.

IV.2.2. Applications du vert de malachite

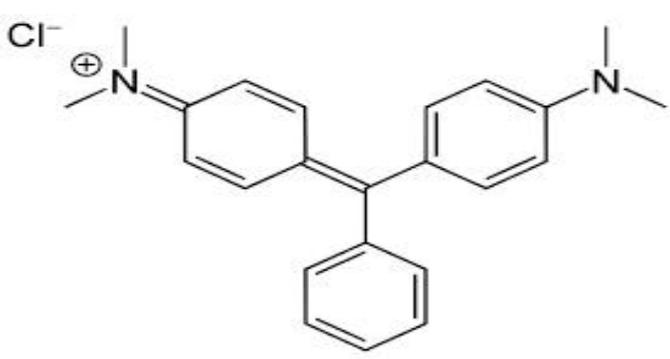
- ✓ Colorant utilisé pour donner une couleur à des matériaux tels que la soie, le cuir et le papier.
- ✓ Antiseptique contre les infections bactériennes.
- ✓ Indicateur de pH entre pH 0.2 et 1.8
- ✓ Il est utilisé pour attraper les voleurs. Quiconque manipule l'argent contaminé avec de la poudre anhydre de vert malachite constatera qu'en se lavant les mains, une tache verte sur la peau coûte plusieurs jours.

IV.2.3. Dangers de vert malachite

Le vert malachite est maintenant devenu un composé très controversé en raison des risques qu'il présente pour les consommateurs de poisson traité, y compris ses effets sur le système immunitaire et

le système reproducteur et ses génotoxiques et propriétés cancérigènes. La malachite pour émettre une odeur similaire à celle de l'ammoniac lorsqu'elle est exposée à la lumière du soleil. Bien que l'utilisation de ce colorant ait été interdite dans plusieurs pays et n'est pas approuvée par US Food and Drug Administration, il est encore utilisé dans certains pays en raison de son faible coût, de sa disponibilité immédiate et de son efficacité.

Tableau IV.1 : Propriétés de vert malachite.

Caractéristiques physico-chimiques	
Vert de malachite	
Structure	
Numéro CAS	[2437-29-8]
Apparence	Cristaux vert foncé
Famille	Le terme « malachite » (Gk. Molochitēs) reflète la couleur verte des feuilles de la famille des Malvacées.
Formule brute	$C_{52}H_{54}N_4O_{12}$
Solubilité	110 g/L H_2O (24 °C forme oxalate)
Masse molaire	927.02 g/mol
Point de fusion	112.00°C
pKa	6.9

IV.2.4. Propriétés de la verte malachite

- ✓ La verte malachite est verte, cristallin et soluble dans l'eau.
- ✓ La forme leuco de la verte malachite est électriquement neutre et subit une réaction de photoionisation qui donne la forme cationique de la verte malachite.
- ✓ Il est toxique, il n'est donc pas conseillé de le consommer.

IV.3. Matériau utilisé (bio-adsorbant)

Les coques d'arachide (*Arachis hypogea L*) sont une espèce de légumineuses de la famille des Papilionacées (Fabacées), cultivée dans les climats tropical ou subtropical et qui produit de la matière grasse utilisée dans l'industrie huilerie. Toutes les formes de l'arachide sont annuelles, mais certaines sont vivaces. Les arachides sont des végétaux autogames, mesurant de 30 à 70 cm de haut,

élevés ou rampants, à croissance constante, dont le fruit se développe en terre. Les variétés les plus tardives ont un cycle végétatif de 90 à 150 jours [59].



Figure IV.7: Les coques d'arachide.

IV.3.2. Préparation du matériau

➤ IV.3.2.1. Organigramme de préparation

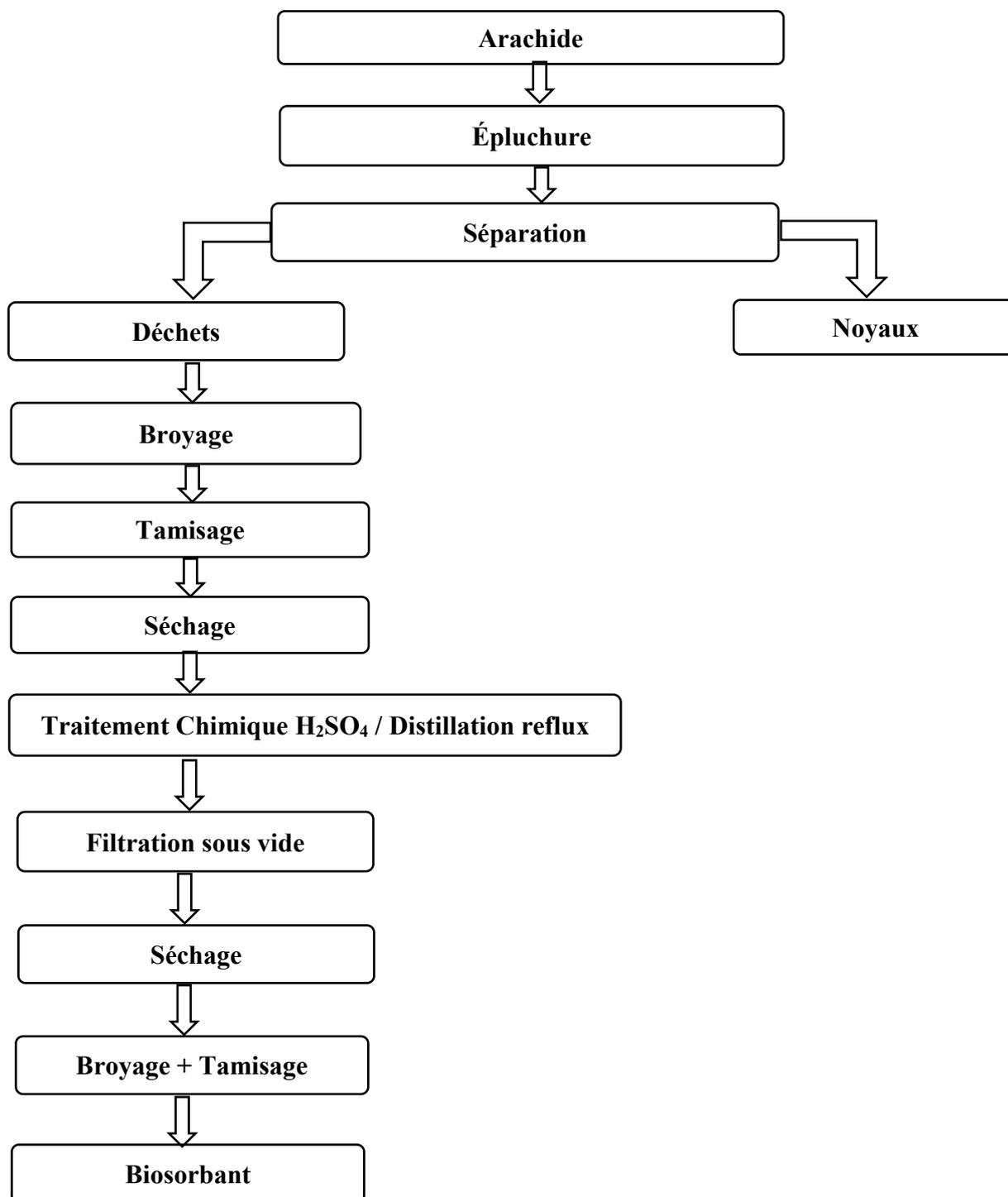


Figure IV.8: Diagramme de préparation de biosorbant

IV.3.2.2. Préparation de l'adsorbant

L'activation chimique des coques d'arachide par l'acide sulfurique H_2SO_4 est présentée selon ce protocole :

- ✓ 10 g de coques d'arachide broyées ont été mélangés avec 80 ml de H_2SO_4 concentré dans un ballon à fond rond de 300 ml, qui a été connecté à un condenseur à reflux.
- ✓ La température du mélange réactionnel a été progressivement augmentée jusqu'au point d'ébullition du H_2SO_4 et à ce stade, la réaction a été maintenue pendant 1h.
- ✓ L'expérience a été menée sous une sorbonne bien ventilée et avec des précautions extrêmes tout en portant un équipement de protection individuelle.
- ✓ Une fois le reflux terminé, le mélange réactionnel a été refroidi à température ambiante et 250 ml d'eau froide à $4^{\circ}C$ ont été lentement ajoutés au mélange réactionnel avec les précautions nécessaires.
- ✓ Ensuite, le matériau a été filtré par filtration sous-vide et lavé avec de l'eau déminéralisée pour éliminer l'excès de H_2SO_4 .
- ✓ Les coques d'arachide sulfonées ont ensuite été séchées dans une étuve sous vide à $105^{\circ}C$ pendant 12 h et broyées en poudre à l'aide d'un mortier et d'un pilon.
- ✓ Le matériau issu de ce procédé a été nommé : BAS



Figure IV.9: coques d'arachide activées (BAS).

IV.3.2.3. Solution mère

En utilisant une balance électronique, une solution de verte malachite a été préparée avec une concentration de 0.2 g de la substance. Par la suite, on a dissous cette masse dans une fiole contenant 500 ml d'eau distillée, ce qui a donné une solution à concentration massique de 400 mg/L.

IV.3.2.4. Solutions filles

Nous avons utilisé la dilution de la solution de la mère pour préparer les solutions de titrage, les étalons ont été préparés conformément à la loi à partir de la dilution suivante :

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (\text{IV.1})$$

Où :

C_1 : la concentration de la solution mère (mg/L).

V_1 : le volume de la solution mère (ml).

C_2 : la concentration de la solution fille (mg/L).

V_2 : le volume de la solution fille (ml)

IV.4. Détermination de la charge point zéro pH_{PZC}

La détermination du point de charge nulle (pH_{PZC}) a été réalisée pour déterminer la charge nulle de la surface du matériau synthétisé. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, notamment lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Cette caractérisation permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un matériau et de connaître, selon le pH de la solution, sa charge de surface nette. Ainsi, lorsque le $\text{pH}_{\text{PZC}} > \text{pH}$, la surface du matériau est chargée positivement, et lorsque $\text{pH}_{\text{PZC}} < \text{pH}$ la surface du matériau est chargée négativement.

Le pH_{PZC} du biosorbant a été déterminé en utilisant le procédé suivant [60] :

- ✓ Une solution 0,01 M de NaCl a été préparée et le pH initial a été ajusté entre 2 et 12 en utilisant une solution de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M).
- ✓ Des solutions de 50 ml de NaCl ajustées, ont été placés dans des Erlenmeyers avec 0,1 g d'adsorbant.
- ✓ Les flacons ont été maintenus sous agitation (200 tr/min, 24 h), et le pH final de la solution a été mesuré.
- ✓ Le point d'intersection des courbes pH final vs. PH initial et la bissectrice a été pris comme pH_{PZC} .

IV.5. Courbe d'étalonnage

Différentes solutions diluées ont été préparées à partir de la solution mère, puis ont été analysées par spectrophotométrie UV-visible. L'analyse a été réalisée en utilisant la longueur d'onde d'absorption maximale obtenue en balayant l'appareil entre 400 et 800 nm. Dans ce but, nous avons mesuré les échantillons de solutions de colorant de différentes concentrations préparées à partir de la solution mère (400 mg/L) à la longueur d'onde maximale.

En traçant l'absorbance A en fonction de la concentration C (mg/L) = $f(C)$, nous pouvons extraire les concentrations inconnues de VM à l'équilibre d'adsorption en utilisant l'équation de la droite de régression :

$$A = \epsilon \cdot I \cdot C \quad (\text{IV.2})$$

Avec

- ✓ **A** : l'absorbance de la solution.
- ✓ **ϵ** : Coefficient de l'extinction spécifique du soluté (L/mol.cm).
- ✓ **I** : Épaisseur de la cellule optique (cm).
- ✓ **C** : concentration de la solution (mol/L).

IV.6. Cinétique d'adsorption

En ajoutant 10 mg de bio-adsorbant à une série de tubes à vis contenant 10 ml de solution de VM, dont la concentration initiale est C_0 (20 mg/L), nous avons procédé à l'expérience. La série de tubes a été placée dans un bain thermostaté à 25°C, avec une agitation maximale et une vitesse régulière, pendant des durées variant de 0.5 à 6 heures (1/2, 1, 2, 3, 4, 5 et 6 heures). Après filtration pour séparer le solide de la solution, cette dernière a été analysée par la spectroscopie UV-visible. Les valeurs d'absorbance obtenues nous ont permis de calculer la concentration à l'équilibre, il a été possible de tracer la courbe de la cinétique. (C_e) grâce à la loi de Beer-Lambert, ainsi que la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) pour le BAS à différentes concentrations. La formule utilisée pour déterminer la quantité adsorbée est la suivante :

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (\text{IV.3})$$

Avec :

Q_t : la quantité du VM adsorbée à t (mg/g).

C_0 : la concentration initiale (mg/l).

C_t : la concentration résiduelle au temps t.

V : le volume de la solution de Vert malachite exprimée en litre.

m : la masse de l'échantillon exprimée en gramme (g).

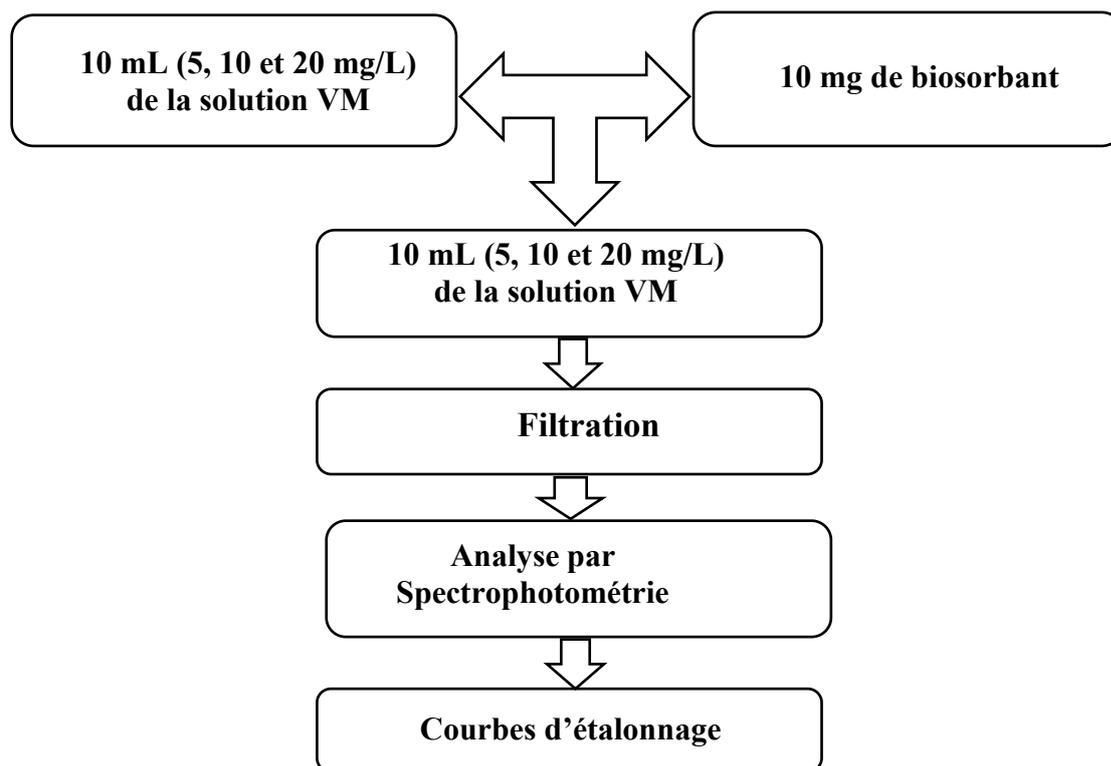


Figure IV.10: Diagramme montrant la méthodologie expérimentale.

IV.7. Isotherme d'adsorption

Une fois que le temps d'équilibre a été déterminé lors de l'étude de la cinétique, nous ajoutons 10 mg de déchets de coques d'arachide dans chaque tube à vis, en ajoutant également 10 ml d'une des solutions filles de différentes concentrations (20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400, 500, 700, 800 et 1000 mg/L). Leur agitation est effectuée pendant une période d'équilibre de 6 heures. Suite à l'agitation, le liquide en surface est filtré et examiné à l'aide d'une spectrophotométrie UV-visible.

IV.8. Effet de la température

L'adsorption peut être soit endothermique, soit exothermique en fonction du matériau adsorbant et de la nature des molécules adsorbées. Nous avons réalisé des expériences de décoloration pour comprendre le phénomène thermodynamique de l'adsorption des colorants par les coques d'arachide en changeant la température des solutions colorées entre 20, 30 et 40 °C. On a effectué les tests sur des solutions colorées de 10 ml à une concentration de 20 mg/L, avec une quantité de 10 mg de bioadsorbant. On maintient ces mélanges en agitation pendant 6 heures environ.

IV.9. Effet du pH

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants sur des substrats minéraux. Le potentiel de charges de surface des adsorbants, le comportement de l'adsorbat

(degré d'ionisation du vert malachite) et le mécanisme d'interaction entre le colorant et l'adsorbant utilisé changent selon le pH de la solution.

Les pH acides et basiques obtenus sont justifiés par l'addition de HCl 0.01 N pour acidifier ou de NaOH 0.01 N pour alcaliniser le milieu en utilisant 10ml de colorant de concentration 20 mg/l pour des pH différents (2,4,6,8,10 et 12), une température 25°C et un temps de contact de 360 min, la quantité de biosorbant utilisé est 10 mg.



Résultats et Discussion

Introduction

Dans cette partie, nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'efficacité du biosorbant fabriqué pour traiter une solution aqueuse contenant du colorant vert de malachite (VM). Les résultats obtenus et leurs interprétations sont exposés et discutés en profondeur.

V.1. Caractérisation du matériau : pH à charge nulle (pH_{PZC})

Ce paramètre est très important pour expliquer les phénomènes d'adsorption, notamment lorsque des forces électrostatiques sont présentes et participent aux mécanismes.

Le résultat est illustré dans la Figure V.1.

- Si le $pH_f > pH_i$ (le milieu est acide), les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront constitués de protons en raison d'un excès de protons H^+ , ce qui entraîne une charge positive sur la surface
- Si le $pH_f = pH_i$: les proportions en $X - OH^{+2}$ et $X-O$ sont égales. Il s'agit du point de zéro d'énergie (PZC), ce qui signifie que la surface est électriquement neutre
- Si le $pH_f < pH_i$ (le milieu est basique) : les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH de la solution, donc la surface a une charge négative.

La valeur du pH_{PZC} obtenue permet de confirmer le caractère acide du matériau. Le pH_{PZC} du biosorbant est acide ($pH_{PZC} = 2.84$). L'activation chimique de la biomasse par l'acide sulfurique conduit à la synthèse des matériaux plutôt acide. H. M. Boundzanga et al. [61] .Ont obtenus des résultats similaires par l'activation des biomasses par différents acides.

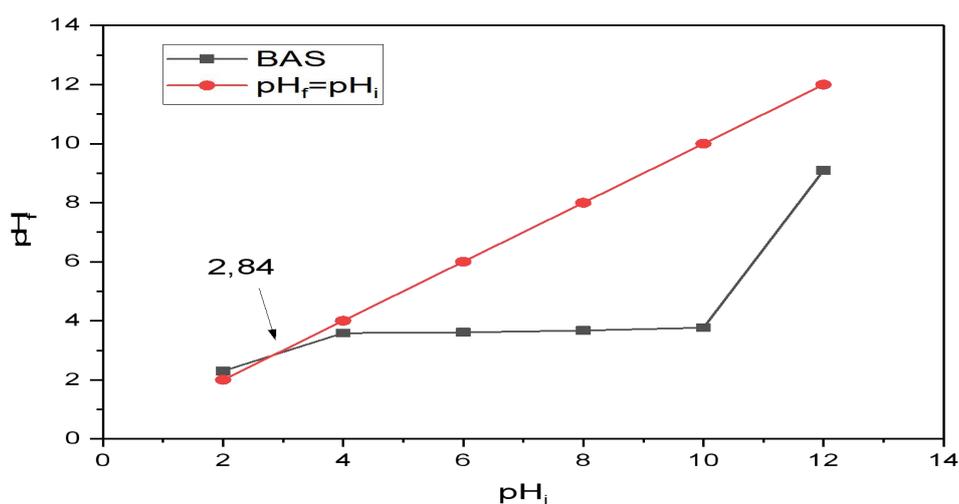


Figure V.1 : Point isoélectrique de l'adsorbant (pH_{PZC}).

V.2. Spectre d'adsorption en UV-visible

Le spectre d'absorption UV-Vis du colorant Vert Malachite (VM) a été obtenu en utilisant le spectrophotomètre UV-Visible Uvline 9400. Le balayage du spectre a été réalisé de 400 à 800 nm (figure V.2). D'après ce résultat, la longueur d'onde d'absorption maximale du Vert Malachite (VM) a été détectée à 617 nm.

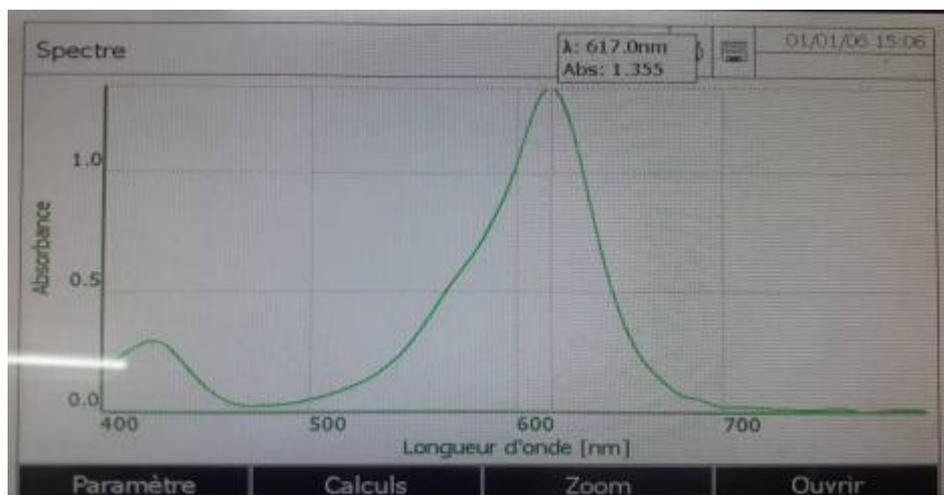


Figure V.2: Spectre d'absorption du vert malachite (VM).

V.3. Dosage des solutions du colorant Vert Malachite (VM)

La courbe d'étalonnage des absorbances A en fonction des concentrations C (mg/L) en Vert Malachite a été obtenue en utilisant les solutions de VM de concentrations comprises entre 1 et 20 mg/L (figure V.3). Les données expérimentales rapportées dans la (figure V.3) indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0,9941$). La concentration en colorant est déterminée à partir de l'équation de la droite de régression linéaire obtenue.

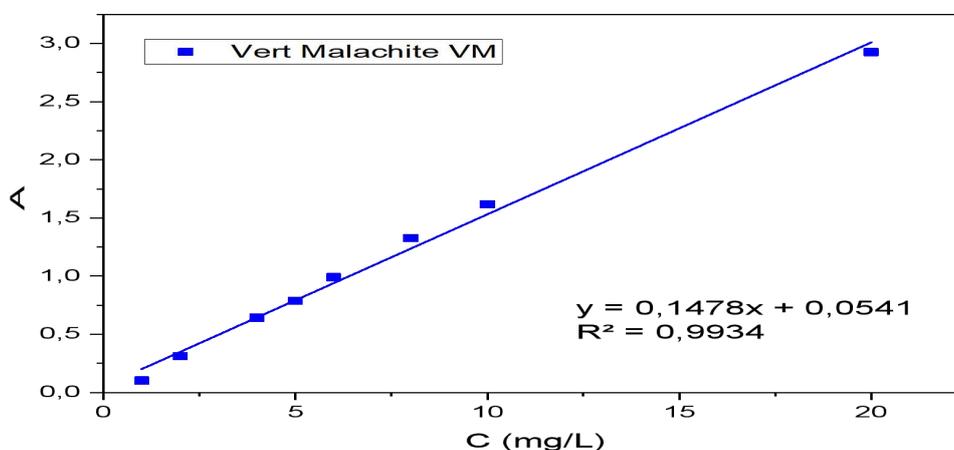


Figure V.3: Courbe d'étalonnage relative à la solution aqueuse du vert malachite (VM).

V.4. Etude de la cinétique d'adsorption du VM

V.4.1. Effet du temps de contact sur la cinétique d'adsorption du VM

La figure suivante représente l'évolution de la cinétique d'adsorption du VM a différentes concentrations 5mg/L ; 10 mg/L et 20 mg/L à 25°C selon le temps de contact avec le biomatériau étudié. A l'issue de ces expériences, nous avons obtenu les résultats présentés dans la figure suivante :

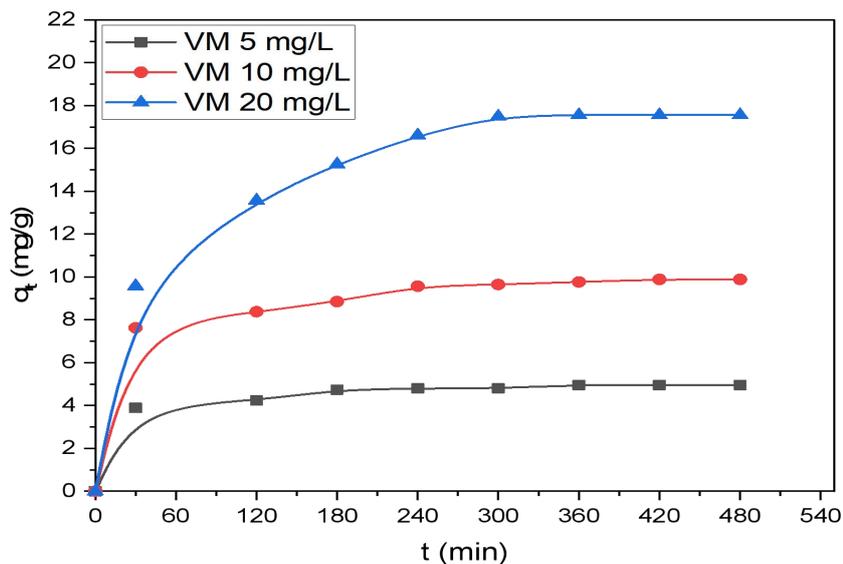


Figure V. 4 : Effet du temps de contact sur la rétention de VM par le BAS.

- ✓ En général, avec le temps d'agitation, la quantité de colorant adsorbé augmente puis se stabilise. Au temps d'équilibre, la durée d'élimination du vert de malachite est de 360 minutes après vérification de plusieurs concentrations.
- ✓ La capacité d'adsorption du VM sur BAS en fonction du temps de contact a la forme d'une courbe de saturation.
- ✓ Ces résultats permettent de savoir que les courbes de mobilité peuvent être divisées en trois étapes :

Une étape est très rapide (0 à 30 minutes), suivie d'une deuxième étape moyennement rapide (30 à 300 minutes), et l'étape suivante est l'étape d'équilibre, d'environ 360 minutes (niveau de saturation). On peut déduire que ce phénomène exprime une facilité d'accès aux sites de biosorbant dans les premières étapes, suivi d'une étape de diffusion moléculaire du colorant VM vers les sites d'adsorption, difficiles à atteindre, avant que l'équilibre d'adsorption ne soit atteint, et de ce fait, tous les sites sont occupés par le colorant VM.

La détermination du temps correspondant à l'équilibre d'adsorption a permis d'établir l'isotherme d'adsorption. Pour calculer la capacité d'adsorption maximale, il faut connaître le temps d'équilibre, ce qui est considéré comme une question importante et nécessaire, et déterminer le type d'adsorption qui se produit au cours du processus, qu'elle soit monocouche ou multicouche.

V.4.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques peuvent être utilisés pour modéliser la cinétique d'adsorption. L'objectif de cette étape est de trouver le modèle le plus adapté pour expliquer le processus d'adsorption des corps dissous (Soluté) sur les adsorbants. Dans notre recherche, nous avons employé le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle d'Elovich afin de trouver le modèle approprié. Les données expérimentales provenant de l'étude cinétique d'adsorption ont été utilisées pour évaluer l'ordre des réactions de la réaction de stabilisation. Les conclusions de cette modélisation sont illustrées dans les illustrations et ci-dessous :

V.4.2.1. Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre (PPO)

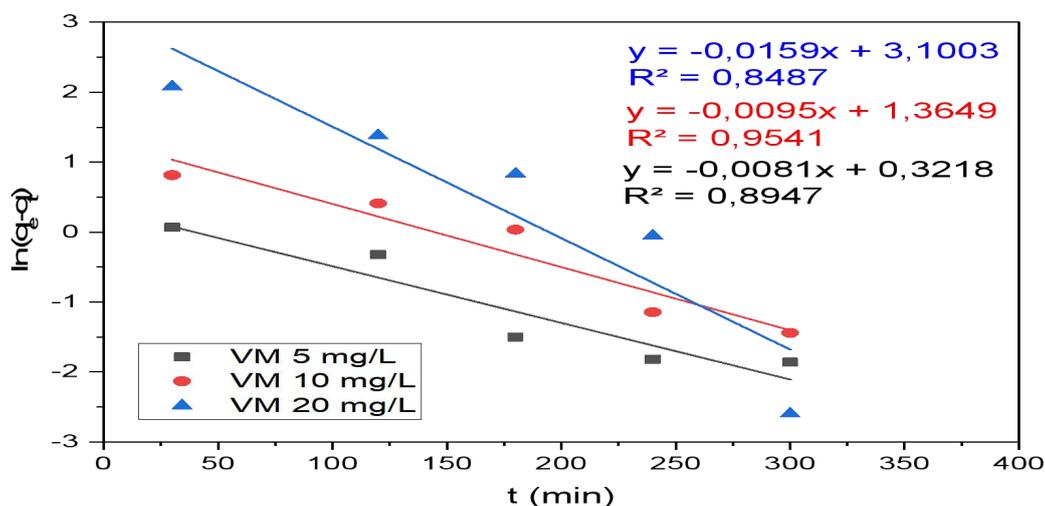


Figure V.5: Modélisation de la cinétique d'adsorption du VM par pseudo premier ordre.

Les graphiques La Figure V.5 présente un tracé linéaire de $\ln(q_{eq} - q_t)$ en fonction de t pour l'adsorption de VM par le biosorbant BAS. Les conclusions tirées de ce modèle : Calcul de la quantité adsorbée à l'équilibre q_e (cal), le paramètre cinétique K_1 ainsi que Les coefficients de détermination R^2 pour les solutions VM analysées sont les suivants :

Dans le modèle d'adsorption du pseudo-premier ordre, les résultats ont montré que les valeurs calculées de la capacité d'adsorption $q_{e(cal)}$ sont différentes de $q_{e(exp)}$ acquises expérimentalement

(tableau V.1). Les valeurs du coefficient de détermination R^2 pour les solutions VM étudiées sont : 5 mg/L ($R^2 = 0.8947$) et 10 mg/L ($R^2 = 0.9541$) et 20 mg/L ($R^2 = 0.8487$), ce qui indique une relation faible. Par conséquent, l'adsorption du vert de malachite par le biomatériau BAS ne représente pas un processus de diffusion contrôlé.

V.4.2.2. Application du modèle cinétique du pseudo second ordre (PSO)

Les graphiques du tracé linéaire de t/qt en fonction de t pour l'adsorption de VM par le biosorbant BAS sont illustrés dans la (Figure V.6). Les résultats obtenus à partir de ce modèle : la quantité adsorbée et calculée à l'équilibre q_e (cal), le paramètre cinétique K_2 ainsi que le coefficient de détermination R^2 Ils sont réunis dans le (Tableau V.1).

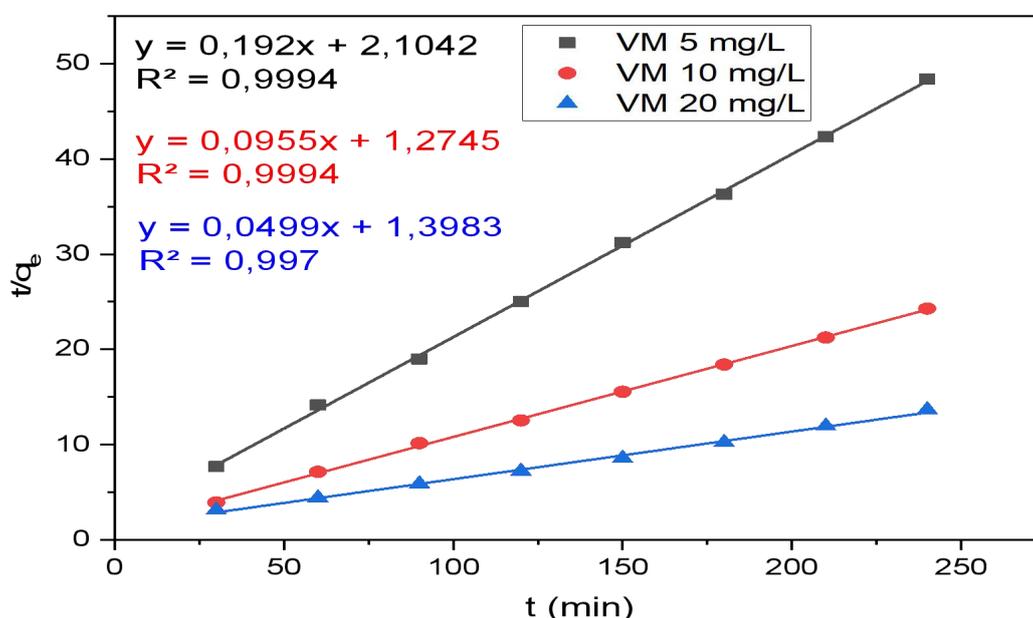


Figure V.6: Modélisation de la cinétique d'adsorption du VM par pseudo second ordre.

Les résultats obtenus dans le modèle d'adsorption du pseudo-second ordre ont démontré que les valeurs de capacité d'adsorption calculées à l'équilibre sont similaires à celles obtenues expérimentalement pour l'adsorbat VM à des concentrations de 5 mg/L, 10 mg/L et 20 mg/L. Les valeurs du coefficient de détermination R^2) sont calculées en utilisant diverses concentrations du VM, ce qui suggère que ce processus est mieux représenté par le modèle cinétique du pseudo-second ordre. De mêmes résultats ont été obtenus par S Chowdhury [62] et ses collaborateurs. À partir de balles de riz, on peut adsorber du vert de malachite en utilisant un biosorbant activé chimiquement.

V.4.2.3. Modèle d'Elovich

Ce modèle est utilisé avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes [63]. La forme linéaire de cette équation dépend des constantes α et β , qui ont été calculés à partir des graphes (Figure V.7) de q_e en fonction de $\ln t$ (Tableau V.1). Le tracé linéaire de l'équation d'Elovich, pour l'adsorption du VM sur le BAS est représenté par la (Figure V.7).

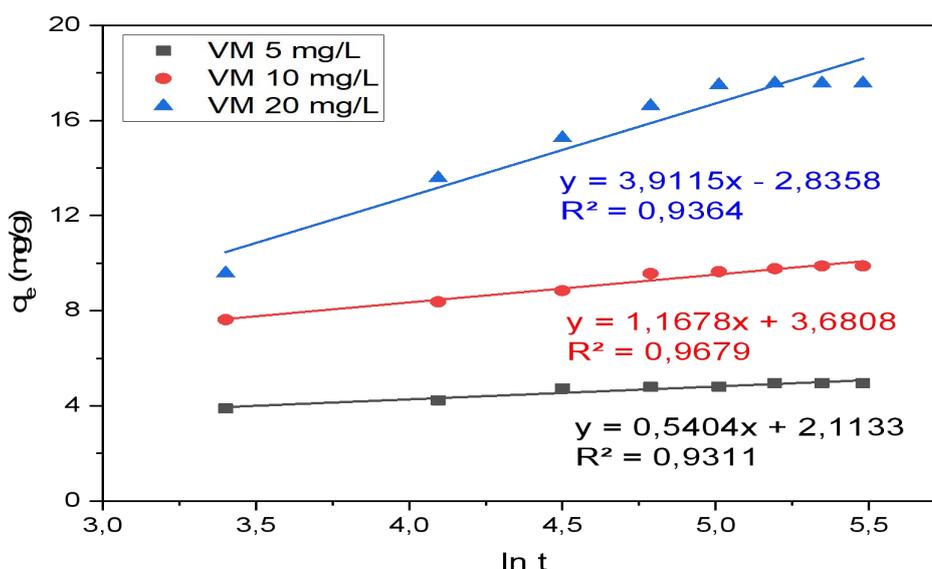


Figure V.7: Modélisation de la cinétique d'adsorption du VM par Elovich.

Les coefficients de détermination R² obtenus (entre 0.93 et 0.96), sont un peu petits que ceux obtenus à l'aide des modèle pseudo second-ordre. Ceci signifie que l'hypothèse du recouvrement des sites d'adsorption selon ce modèle n'est pas vérifiée parfaitement.

Tableau V.1: Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption

C ₀ mg/L	q _{e (exp)} mg/g	Pseudo premier-ordre			Pseudo second-ordre			Elovich		
		K ₁ min ⁻¹	Q _e mg/g	R ²	K ₂ L. mg ⁻¹ min ⁻¹	Q _e mg/g	R ²	α	β	R ²
5	4,96	0,0081	1,3796	0,8947	0,01752	5,2083	0,9994	26,98	1,8504	0,9311
10	9,89	0,0095	3,9153	0,9541	0,00716	10,4712	0,9994	27,30	0,8563	0,9679
20	17,56	0,0159	22,2046	0,8487	0,00178	20,0400	0,997	1,89	0,2556	0,9364

V.5. Etude des isothermes d'adsorption VM

L'étude des isothermes d'adsorption joue un rôle important dans la détermination et la conception de la capacité d'adsorption maximale du matériau adsorbant BAS. En fait, la température d'adsorption du vert de malachite (VM) a été fixée à 25°C pour une période d'équilibre de trois heures. L'illustration visuelle est présentée dans la Figure V.8.

La représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du VM par BAS est de type L selon la classification de Giles [64].

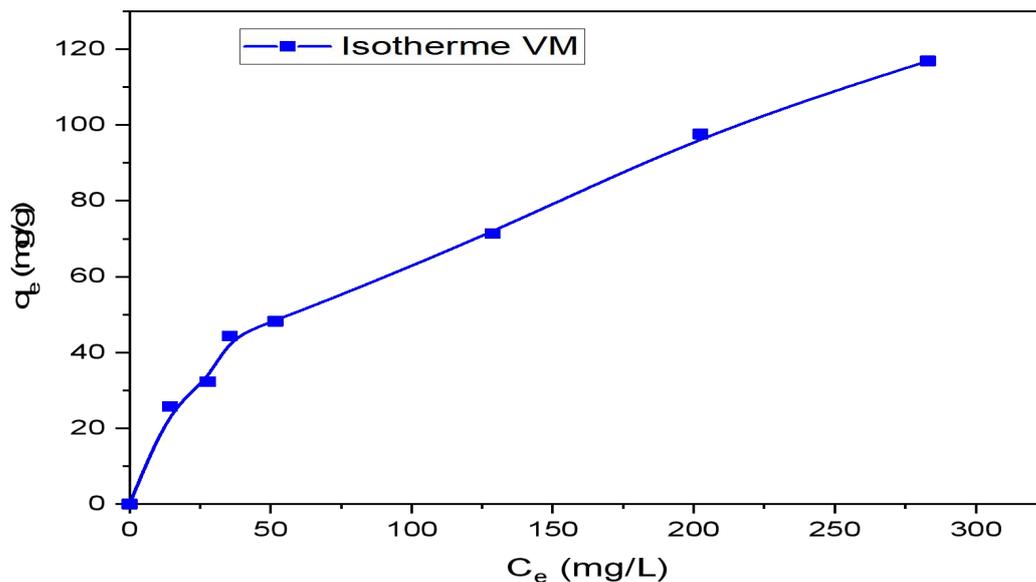


Figure V.8: Isotherme d'adsorption du Vert malachite sur le BAS.

V.5.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Différents modèles théoriques ont été élaborés dans la littérature afin de décrire les isothermes d'adsorption. Nous avons employé les modèles de Langmuir et Freundlich dans cette étude. Afin de décrire le matériau fabriqué en adsorbant le VM.

V.5.1.1. Modèle de Freundlich

La figure V.9 représente la transformée de Freundlich d'adsorption de du VM par BAS.

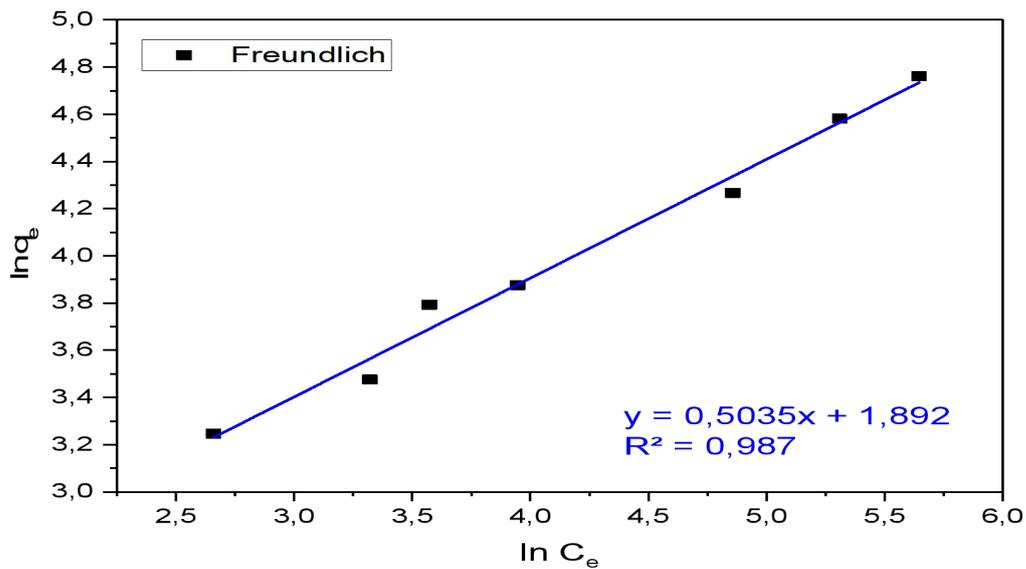


Figure V.9: Linéarisation du modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich.

V.5.1.2. Modèle de Langmuir

La figure V.9 représente la transformée de Langmuir d'adsorption de du VM par BAS.

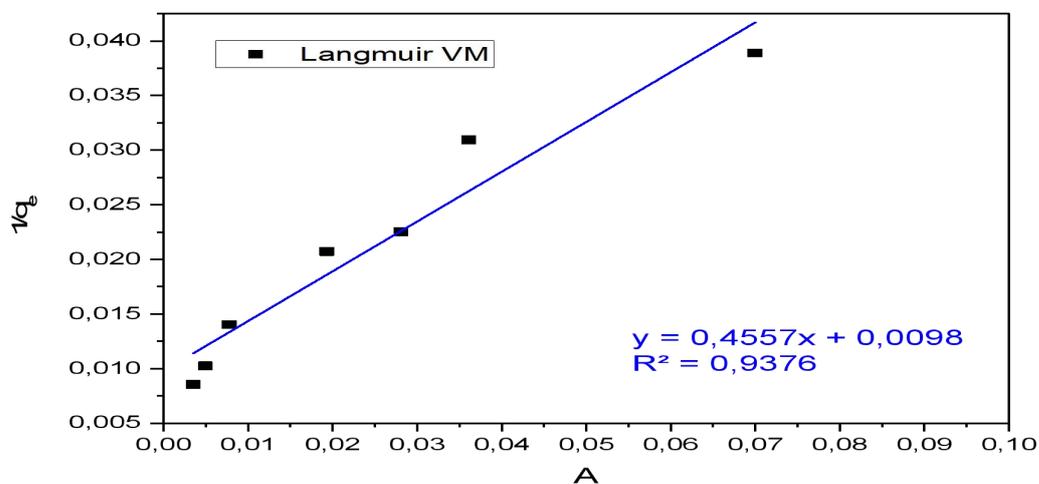


Figure V.10: Linéarisation du modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir.

V.5.2. Analyse des paramètres de l'isotherme d'adsorption

En utilisant la formule $q_e = f(C_e)$ sous forme linéaire pour les modèles de Langmuir et Freundlich, cela nous a permis d'identifier les paramètres clés qui caractérisent chaque modèle. Le Tableau V.2 récapitule tous les résultats que nous avons obtenus.

Tableau V.2 : Paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich du VM

Modèles	Paramètres	
Freundlich	K_F	6,63
	n	1,9861
	R^2	0,987
Langmuir	Q_m (mg/g)	102,0
	K_L (L/mg)	0 022
	R^2	0,937

Selon ces résultats, il est évident que l'adsorption du VM par le biomatériau absorbant provenant des coques d'arachide BAS suit le modèle de Freundlich, qui a le coefficient de détermination le plus élevé et est proche de l'unité ($R^2=0.988$). D'après ce modèle, on adsorbe l'adsorbant sur la surface en utilisant plusieurs couches. S Chowdhury et ses collègues ont constaté ce phénomène [62].

Le modèle de Freundlich est plus approprié pour décrire le matériau issu de balles de riz et modifié chimiquement. Le résultat de $n = 1.9861$ ($0 < n < 10$) suggère que l'adsorption de VM par BAS est bénéfique. D'après le modèle de Langmuir, la valeur de la capacité maximale d'adsorption obtenue est $Q_m = 102.0$ mg/g.

V.6. Influence du pH

La figure ci-dessous illustre l'impact du pH sur le milieu de colorant de Vert Malachite à une teneur de 20 mg/l.

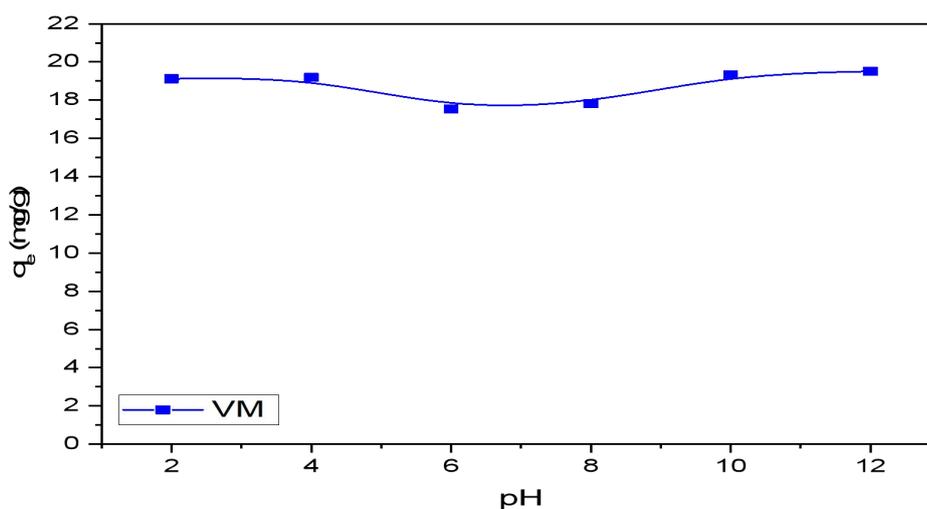


Figure V.11: Influence de pH.

À l'image V.11, on peut observer une légère hausse de la quantité de VM absorbée lorsque le pH de la solution du biosorbant augmente. La légère variation de la quantité d'adsorption dans la plage de pH étudiée peut être attribuée au fait que lorsque le pH dépasse le pH_{PZC} du BAS, la surface du biomatériau adsorbant est chargée de manière négative. La présence de forces d'attraction de type Van der Waals entre les molécules du colorant cationique (VM) et la surface du matériau BAS est une indication [65]. La surface du BAS devient de plus en plus négative à mesure que la solution devient de plus en plus basique, ce qui entraîne une augmentation de ces interactions.

V.7. Influence de la température

Le résultat de l'étude de l'effet de la température de la solution VM 20 mg/L est illustré dans la Figure V.12. D'après ce résultat, on constate que la température affecte le processus adsorption. En effet, on observe une augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la température ce qui indique que le phénomène de l'adsorption du VM par le BAS est endothermique [66]. En revanche, nous tenons à noter que l'effet de la température sur l'adsorption du colorant est faible, le changement constaté n'est pas significatif dans la plage de température entre 20°C et 40°C.

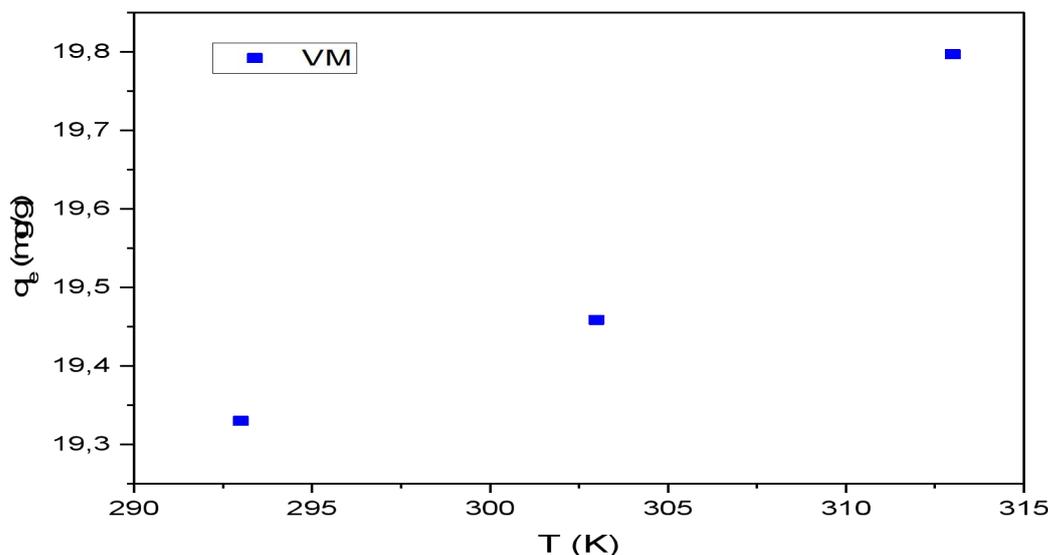


Figure V.12: Influence de la température.

V.8. Paramètres thermodynamiques

Pour identifier la nature de l'adsorption, nous avons effectué une analyse thermodynamique. Grâce à elle, il est possible de calculer la quantité de chaleur émise pendant le processus d'adsorption et de préciser le sens et la possibilité d'un déroulement spontané du processus. On regroupe les résultats dans le Tableau V.3 et la Figure V.13.

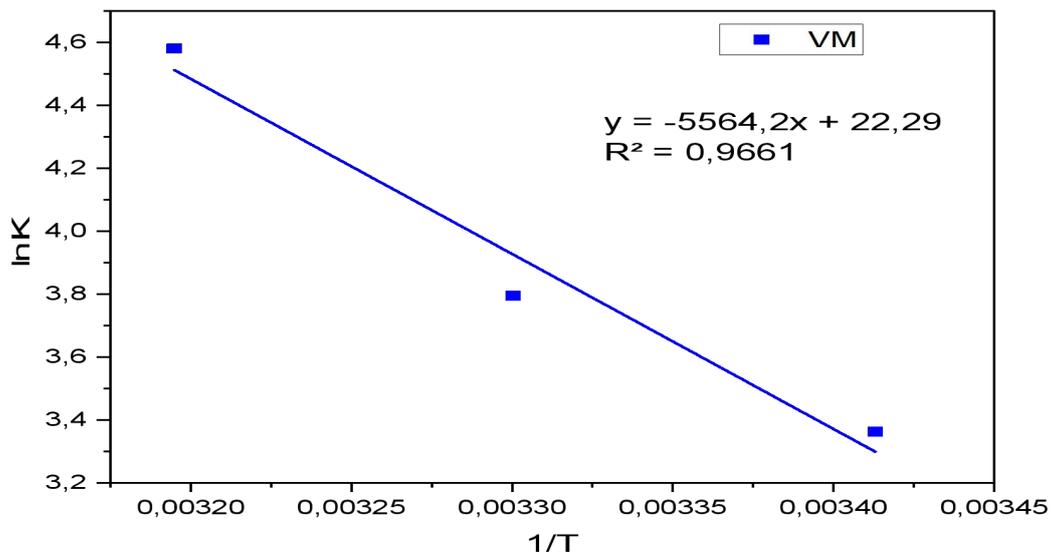
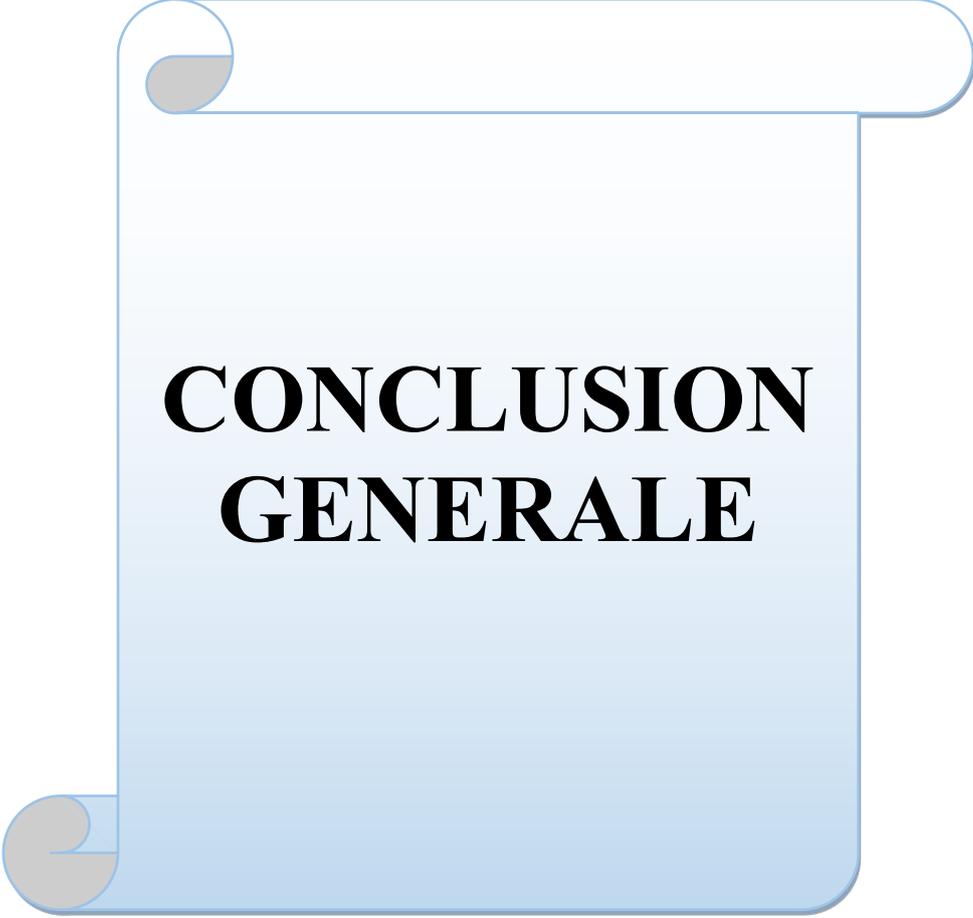


Figure V.13: Etude thermodynamique.

Tableau V.3 : les paramètres thermodynamique.

ΔH^0 (KJ/mol)	ΔG^0 (KJ.mol ⁻¹)			ΔS^0 (J. mol ⁻¹ . K ⁻¹)	R^2
	293 K	303 K	313 K		
46,26	-0,804	-0,990	-1,174	185,3	0,966

Selon ce Tableau, la valeur positive de ΔH^0 confirme que l'élimination du VM par les coques d'arachide traitées est effectuée de manière endothermique [67]. La valeur positive de ΔS^0 signifie que la surface passe d'un état ordonné à un état aléatoire. Les niveaux négatifs de l'enthalpie libre (ΔG^0) indiquent que l'adsorption se produit de manière spontanée.



**CONCLUSION
GENERALE**

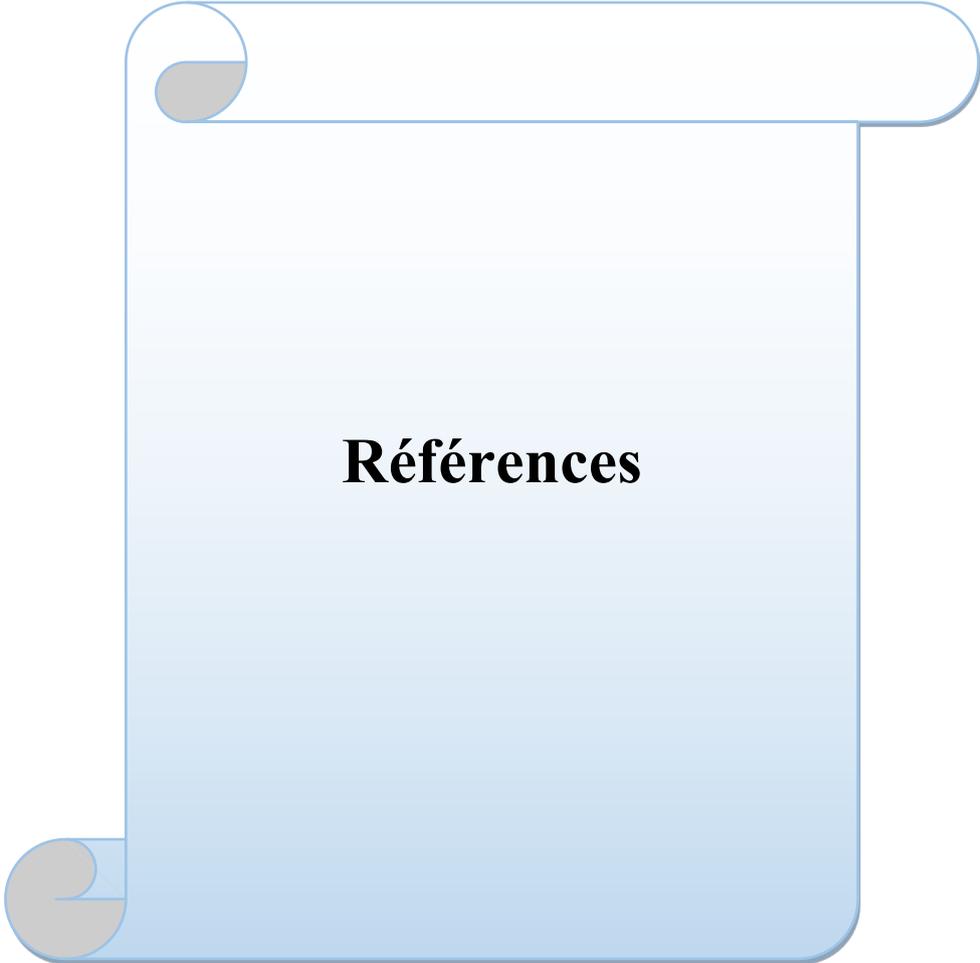
CONCLUSION

Dans cette étude, notre objectif principal était de mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation de sous-produit local activé chimiquement par l'acide sulfurique (BAS) comme biosorbant pour le traitement des eaux polluées contenant du vert malachite (VM). Pour atteindre notre objectif, nous avons fabriqué un matériau bio-absorbant à partir des coques d'arachides pour adsorber le vert malachite. Cette étude a été divisée en deux étapes :

- ✓ Premièrement : Préparez un matériel biologique adsorbant.
- ✓ Deuxièmement : Étudier l'effet de certains paramètres sur la capacité d'adsorption du VM par BAS.

L'étude expérimentale nous a permis d'extraire quelques éléments de base, selon les principaux résultats suivants :

- pH_{PZC} du BAS est 2,84.
- Le spectre montre clairement la longueur d'onde de l'absorption maximale de VM à 617 nm
- Il apparaît que l'adsorption de VM sur BAS obéit au modèle de pseudo-second ordre.
- L'isotherme d'adsorption du BAS est du type L.
- Le modèle Freundlich simule parfaitement le processus d'adsorption VM sur BAS.
- Il est prévu que la quantité maximale de colorant adsorbé soit de 102 mg/g.
- Le phénomène d'adsorption du VM par BAS est endothermique.

A blue scroll graphic with a light blue gradient and rounded corners. The top edge is rolled up, and the bottom edge is also rolled up. The word "Références" is centered in the middle of the scroll in a bold, black, serif font.

Références

REFERENCES

- [1] H. E. Bendiff, A. Bedjera, and S. Ouanissa, “Modeling of the adsorption isotherm of a dye by montnorillorite”.
- [2] J. Il Lee, F. D. Otto, and A. E. Mather, “Solubility of carbon dioxide in aqueous diethanolamine solutions at high pressures,” *J Chem Eng Data*, vol. 17, no. 4, pp. 465–468, 1972.
- [3] “S. Lagerge, P. Stanislas, Etude thermodynamique du mécanisme d’adsorption du complexe aurocyanure de potassium sur différents supports carbonés, 1995.
- [4] “Ouslimani née Terfaia, N. (2012). Adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites (Doctoral dissertation, Université de Boumerdès-M’hamed Bougara)._”.
- [5] R. Calvet, M. Tercé, and J. C. Arvieu, “Mise au point bibliographique-Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants,” in *Annales Agronomiques*, 1980, pp. 385–427.
- [6] M. A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, and C. Moreno-Castilla, “Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions,” *Langmuir*, vol. 14, no. 7, pp. 1880–1886, 1998.
- [7] L. LOURGHI, “Adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d’Arzew par charbon actif en poudre,” *Mémoire de Master*, 2014.
- [8] N. Yahiaoui, “Mémoire de magister «Etude de l’adsorption des composés phénoliques des margines d’olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif»,” *Université mouloud mammerim Tizi ousou*, 2012.
- [9] E. Guibal, “Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review,” *Sep Purif Technol*, vol. 38, no. 1, pp. 43–74, 2004.
- [10] M. A. Rashid, D. E. Buckley, and K. R. Robertson, “Decontamination of textile wastewater by powdered activated carbon,” *Geoderma*, vol. 8, pp. 11–18, 1992.
- [11] T. Sato and R. Ruch, *Stabilization of colloidal dispersions by polymer adsorption*. 1980.
- [12] C. T. Chiou, L. J. Peters, and V. H. Freed, “A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds,” *Science (1979)*, vol. 206, no. 4420, pp. 831–832, 1979.
- [13] E. EDELINE, “L’épuration physico-chimique des eaux théorie et technologie. IV,” *Tribune du CEBEDEAU*, vol. 37, no. 491, pp. 422–427, 1984.
- [14] L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, and P. Pichat, “Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted

REFERENCES

- methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties,” *Water Res*, vol. 30, no. 5, pp. 1137–1142, 1996.
- [15] Y. C. Sharma and C. H. Weng, “Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies,” *J Hazard Mater*, vol. 142, no. 1–2, pp. 449–454, 2007.
- [16] T. Stevanovic and D. Perrin, *Chimie du bois*. Presses polytechniques et universitaires romandes., 2009.
- [17] E.-K. Guechi, “Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût,” 2013.
- [18] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, “A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 47, no. 3, pp. 755–765, 1974.
- [19] N. N. Merzoug, “Application des tiges de dattes dans l’adsorption de polluants organiques,” *MÉMOIRE de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, Alger.(2013-2014). P (12-14)*, 2014.
- [20] R. Abdelbaki and L. Duclaux, “Etude de l’adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café,” 2017.
- [21] P. d’Antoine Montiel, “Traitement et épuration des eaux industrielles polluées,” *Presse universitaires de franche comité*, p. P122, 2007.
- [22] M. Behl *et al.*, “Evaluation of the association between maternal smoking, childhood obesity, and metabolic disorders: a national toxicology program workshop review,” *Environ Health Perspect*, vol. 121, no. 2, pp. 170–180, 2013.
- [23] Y.-S. Ho and G. McKay, “Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood,” *Process safety and environmental protection*, vol. 76, no. 2, pp. 183–191, 1998.
- [24] R. Cavet, “Le sol-Propriétés et fonction,” *Edition France Agricole*, vol. 1, p. 207, 2003.
- [25] Y.-S. Ho and G. McKay, “Sorption of dye from aqueous solution by peat,” *Chemical engineering journal*, vol. 70, no. 2, pp. 115–124, 1998.
- [26] V. K. Singh and P. N. Tiwari, “Removal and recovery of chromium (VI) from industrial waste water,” *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, vol. 69, no. 3, pp. 376–382, 1997.
- [27] B. K. Nandi, A. Goswami, and M. K. Purkait, “Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies,” *Appl Clay Sci*, vol. 42, no. 3–4, pp. 583–590, 2009.

REFERENCES

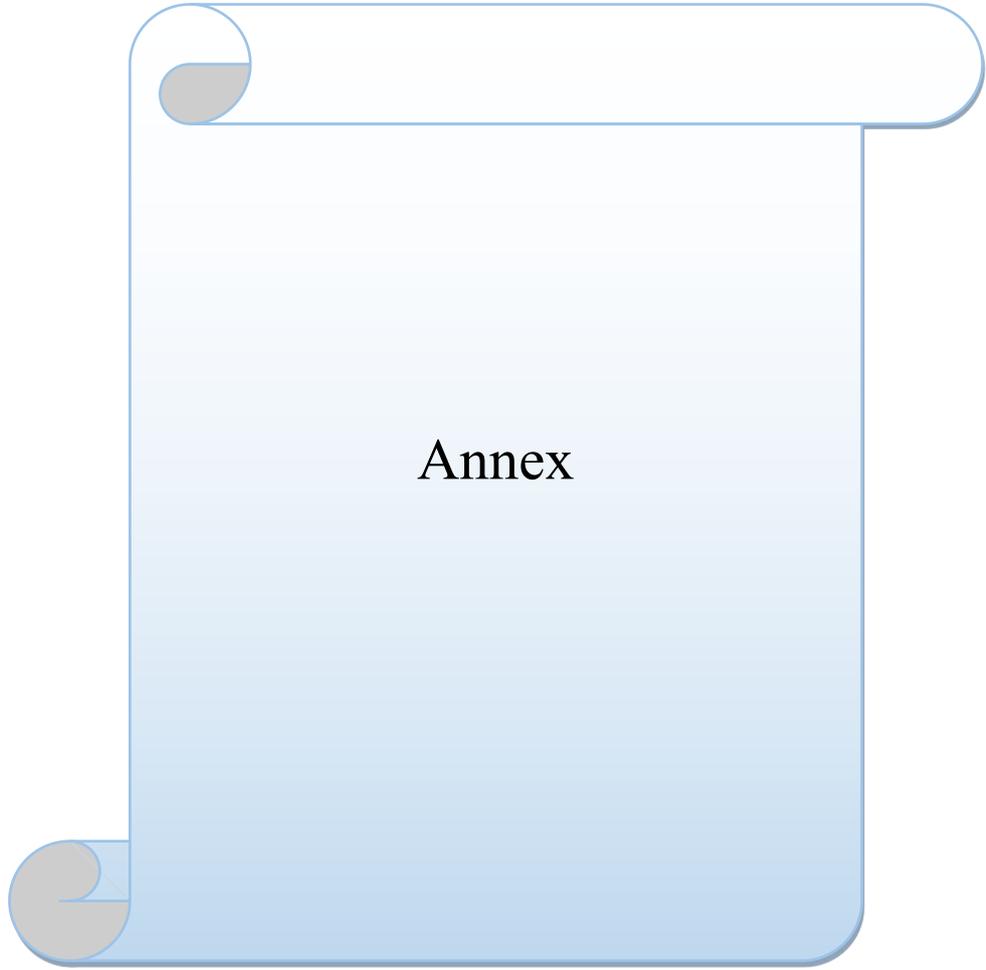
- [28] N. Bougueroua, S. Mazouzi, M. Belaoued, N. Seddari, A. Derhab, and A. Bouras, “A survey on multi-agent based collaborative intrusion detection systems,” *Journal of Artificial Intelligence and Soft Computing Research*, vol. 11, no. 2, pp. 111–142, 2021.
- [29] S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka, and D. D. Adrian, “A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals,” *Water Res*, vol. 33, no. 11, pp. 2469–2479, 1999.
- [30] A. Elabed and A. P. Saoiabi, “Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d’arganier: Application à l’élaboration du charbon actif par activation chimique à l’acide phosphorique,” 2007.
- [31] “KHENNICHE, Lamia. Adsorption de composés aromatiques sur un charbon actif commercial et un charbon actif préparé à partir de marc de café. 2008. PhD Thesis. Bejaia, Université Abderrahmane Mira. Faculté de la Technologie. _”.
- [32] T. Stevanovic and D. Perrin, *Chimie du bois*. Presses polytechniques et universitaires romandes., 2009.
- [33] “IBAÑEZ, Elena Fernández. Étude de la carbonisation et l’activation de précurseurs végétaux durs et mous. 2002. PhD Thesis. éditeur non identifié. _”.
- [34] “CHEKEM, Cedric Telegang. Matériaux carbonés multifonctionnels à porosité contrôlée à partir des ressources végétales tropicales_ application au traitement de l’eau par photocatalyse. 2017. PhD Thesis. Université de Perpignan. _”.
- [35] “ASTIER~1”.
- [36] J.-M. Gobat, M. Aragno, and W. Matthey, *Le sol vivant: bases de pédologie, biologie des sols*, vol. 14. PPUR Presses polytechniques, 2010.
- [37] H. Ben Mansour, O. Boughzala, Dorra Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, “Les colorants textiles sources de contamination de l’eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement,” *Revue des sciences de l’eau*, vol. 24, no. 3, pp. 209–238, 2011.
- [38] C. Marjorie, “Chimie organique moderne,” *Editions Inter, Paris*, 1977.
- [39] C. Godawa, L. Rigal, and A. Gaset, “Palladium catalyzed hydrogenation of furan: optimization of production conditions for tetrahydrofuran,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 3, no. 4, pp. 201–216, 1990.
- [40] “HAMMAMI, Samiha. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d’oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. 2008. PhD Thesis. Université de Marne la Vallée. _”.
- [41] “ELABED, Anwar; SAOIABI, Ahmed Président. Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d’arganier_ Application à l’élaboration du charbon actif par activation chimique à l’acide phosphorique. 2007. _”.

REFERENCES

- [42] S. Karagöz, T. Tay, S. Ucar, and M. Erdem, “Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption,” *Bioresour Technol*, vol. 99, no. 14, pp. 6214–6222, 2008.
- [43] “TERTRE, Emmanuel. ADSORPTION DE Cs⁺, Ni²⁺ ET DES LANTHANIDES SUR UNE KAOLINITE ET UNE SMECTITE JUSQU’A 150° C_ ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION. 2005. PhD Thesis. Université Paul Sabatier-Toulouse III. _”.
- [44] P. K. Malik, “Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36,” *Dyes and pigments*, vol. 56, no. 3, pp. 239–249, 2003.
- [45] S. Moncada, R. M. L. Palmer, and E. Higgs, “Nitric oxide: physiology, pathophysiology, and pharmacology.,” *Pharmacol Rev*, vol. 43, no. 2, pp. 109–142, 1991.
- [46] N. Barka, “L’élimentation des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté (Elimination of synthetic dyes by adsorption on natural phosphate and by photocatalytic degradation on supported TiO₂),” *PhD thesis, N° 65/2008, Faculty of Science, University Ibn Zohr Agadir, Morocco*, pp. 83–85, 2008.
- [47] N. Barka, “L’élimentation des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté,” *Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d’Agadir, Maroc*, 2008.
- [48] M. C. B. BELAYACHI, “ELIMINATION D’UN COLORANT ANIONIQUE PAR FENTON”.
- [49] I. Ali, “Water treatment by adsorption columns: evaluation at ground level,” *Separation & Purification Reviews*, vol. 43, no. 3, pp. 175–205, 2014.
- [50] M. Stolte and M. Vieth, “Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus. What the Endoscopist can (and must) see,” *Acta Endoscopica*, vol. 31, pp. 125–129, 2001.
- [51] Y.-S. Ho and G. McKay, “Pseudo-second order model for sorption processes,” *Process biochemistry*, vol. 34, no. 5, pp. 451–465, 1999.
- [52] M. Whittaker and L. Grindstaff, “Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder.” Google Patents, Jul. 02, 1974.
- [53] M. Cârciuamaru, “Cele mai vechi mărturii certe ale utilizării ocrului în Paleoliticul din Europa descoperite în Subcarpații Olteniei.” Buridava, IX.
- [54] M. Whittaker and L. Grindstaff, “Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder.” Google Patents, Jul. 02, 1974.

REFERENCES

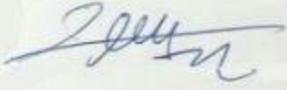
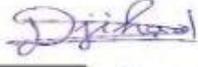
- [55] H. Ben Mansour, O. Boughzala, dorra Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, “Les colorants textiles sources de contamination de l’eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement,” *Revue des sciences de l’eau*, vol. 24, no. 3, pp. 209–238, 2011.
- [56] R. M. A. Roque-Malherbe, *Adsorption and diffusion in nanoporous materials*. CRC press, 2007.
- [57] G. Crini, A. J. Montiel, and P.-M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses Univ. Franche-Comté, 2007.
- [58] “ERRAIS, Emna. Réactivité de surface d’argiles naturelles_ Etude de l’adsorption de colorants anioniques. 2011. PhD Thesis. Strasbourg. _”.
- [59] J. Tranchant, *Chromatographie en phase gazeuse*. Ed. Techniques Ingénieur, 1967.
- [60] S. Wang, Z. H. Zhu, A. Coomes, F. Haghseresht, and G. Q. Lu, “The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 284, no. 2, pp. 440–446, 2005.
- [61] H. M. Boundzanga, B. Cagnon, M. Roulet, S. de Persis, C. Vautrin-UI, and S. Bonnamy, “Contributions of hemicellulose, cellulose, and lignin to the mass and the porous characteristics of activated carbons produced from biomass residues by phosphoric acid activation,” *Biomass Convers Biorefin*, pp. 1–16, 2020.
- [62] S. Chowdhury, R. Mishra, P. Saha, and P. Kushwaha, “Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk,” *Desalination*, vol. 265, no. 1–3, pp. 159–168, 2011.
- [63] Y. S. Ho, J. C. Y. Ng, and G. McKay, “Kinetics of pollutant sorption by biosorbents,” *Separation and purification methods*, vol. 29, no. 2, pp. 189–232, 2000.
- [64] C. H. Giles, “Studies in adsorption: Part X1. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids,” *J. chem. Soc.*, vol. 111, pp. 3973–3993, 1960.
- [65] F. Çolak, N. Atar, and A. Olgun, “Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies,” *Chemical engineering journal*, vol. 150, no. 1, pp. 122–130, 2009.
- [66] A. Goudarzi, G. M. Aval, R. Sahraei, and H. Ahmadpoor, “Ammonia-free chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin film buffer layer for solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 15, pp. 4953–4957, 2008.
- [67] M. N. HEMIDA, “Etude de l’adsorption du cadmium sur un charbon actif issu d’algue marine,” 2022.



Annex

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم هندسة الطرائق
جامعة غرداية
Faculté des sciences et
Technologie
Département génie
des procédés
Université de Ghardaïa

Autorisation d'impression finale d'un mémoire de master

	Nom et prénom	Signature
Le président de jury	Dr. BENCHADI Wassila	
Examineur 1	Dr. AGGOUN Mohammed salah	
Examineur 2	Dr. BENTARFA Djehad	
Encadrant	Dr. DAOUD Mounir	

Soussigne Dr : BENCHADI Wassila

Président de jury des étudiantes : OULAD HEDDAR Hana et OULAD LAID Zineb

Filière : Génie des procédés: Spécialité : Génie chimique

Thème : Valorisation d'un déchet agricole local. Application environnementale par adsorption d'un colorant.

Autorise-les étudiantes mentionnées ci-dessus à imprimer et déposer leur manuscrit final au niveau du département.

Ghardaïa le : 26/09/2024

Le président de jury

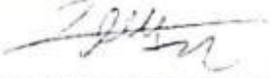
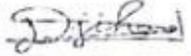


Le chef de département

Annex

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم هندسة الطرائق
جامعة غرداية
Faculté des sciences et
Technologie
Département génie
des procédés
Université de Ghardaïa

Autorisation d'impression finale d'un mémoire de master

	Nom et prénom	Signature
Le président de jury	Dr. BENCHADI Wassila	
Examineur 1	Dr. AGGOUN Mohammed salah	
Examineur 2	Dr. BENTARFA Djehad	
Encadrant	Dr. DAOUD Mounir	

Soussigne Dr : BENCHADI Wassila

Président de jury des étudiantes : OULAD HEDDAR Hana et OULAD LAID Zineb

Filière : Génie des procédés. Spécialité : Génie chimique

Thème : Valorisation d'un déchet agricole local. Application environnementale par adsorption d'un colorant.

Autorise-les étudiantes mentionnées ci-dessus à imprimer et déposer leur manuscrit final au niveau du département.

Ghardaïa le : 26/09/2024

Le président de jury



Le chef de département

