

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BadjiMokhtar Annaba University
UniversitéBadjiMokhtar – Annaba



جامعة باجي مختار –

عنابة

كلية العلوم

قسم الكيمياء

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat En-Sciences

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Physique et Analytique

Par :

MAHFOUDI Leila

Thème :

Etude d'élimination des polluants organique et inorganique par adsorption sur des déchets naturels et industriels

Thèse soutenue le 01 Octobre 2024 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	BOUTALEB Yassira	MCA	Université Badji Mokhtar -Annaba	Président
02	HATTAB Zhour	Prof	Université Badji Mokhtar -Annaba	Rapporteur
03	GHEID Abdelhak	Prof	Université de Souk-Ahras	Co-rapporteur
04	ZENATI Noureddine	Prof	Université de Souk-Ahras	Examineur
05	GUENADIL Faouzi	MCA	Université d'El Tarf	Examineur
06	BENSID Nadia	MCA	Université Badji Mokhtar -Annaba	Examineur

" دراسة إزالة الملوثات العضوية وغير العضوية عن طريق الامتزاز في النفايات الطبيعية والصناعية "

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى دراسة فعالية المادة الطبيعية: قشور الجوز في إزالة الملوثات العضوية (VM) والكروم (Cr (VI) في المياه. تم إجراء التحاليل الفيزيائية الكيميائية **XRD، SEM، FTIR، و pHpzc** لتعيين خصائص المادة المازة. أجريت التجارب في ظروف ثابتة. تمت دراسة تأثير مجموعة من العوامل على امتزاز VM و Cr (VI) بواسطة قشور الجوز مثل زمن التلامس، درجة حموضة الوسط pH، سرعة التحريك، درجة الحرارة، كمية المادة المازة و التركيز الابتدائي للممتز. تظهر النتائج أن الحد الأقصى للامتزاز هو في 3 غ/ل من قشور الجوز عند درجة الحموضة = 6,8 بتركيز 10 جزء في المليون من VM و في 2,3 غ/ل من قشور الجوز عند درجة الحموضة = 1 بتركيز 10 جزء في المليون من Cr (VI). تمت دراسة بيانات التوازن باستخدام نموذجين متساوي الحرارة مثل لونغمير و فراندليش، بالطريقة الخطية. توضح القيمة المرضية لمعامل الارتباط في الأيسوثرم لونغمير أن امتزاز VM و Cr (VI) بقشور الجوز هو امتزاز فيزيائي من طبقة واحدة. أظهرت الدراسات الحركية أن أفضل وصف للبيانات التجريبية هو نموذج من الدرجة شبه الثانية.

الكلمات المفتاحية: الملاكيت الأخضر، الكروم، Cr (VI)، قشور الجوز، الامتزاز، المادة المازة، الحركية.

« Etude d'élimination des polluants organique et inorganique par adsorption sur des déchets naturels et industriels »

Résumé

Cette étude a pour objectif d'étudier la performance d'un matériau naturel: les coquilles de noix pour l'élimination du vert de malachite (VM) et du chrome Cr(VI) des eaux. Des analyses physico-chimiques ont été effectuées, incluant les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et le pHpcz pour la caractérisation de l'adsorbant. Les expériences ont été menées en mode batch. L'effet de différents paramètres opératoires sur l'adsorption du VM et du Cr(VI) par les coquilles de noix tels que le temps de contact, le pH, la vitesse d'agitation, la température, la dose d'adsorbant et la concentration initiale de l'adsorbat a été étudié. Les résultats montrent que l'adsorption est maximale à 3 g/L de coquilles de noix à pH = 6,8 pour une concentration de 10 ppm en VM et à 2,3 g/L de coquilles de noix à pH = 1 pour une concentration de 10 ppm en Cr(VI). Les données d'équilibre ont été étudiées à l'aide de deux modèles isothermes tels que Langmuir et Freundlich par méthode linéaire. Une valeur satisfaisante du coefficient de corrélation de l'isotherme de Langmuir démontre que l'adsorption du VM et du Cr(VI) par les coquilles de noix est une adsorption physique monocouche. Les études cinétiques ont montré que les données expérimentales étaient mieux décrites par un modèle de pseudo-second ordre.

Mots-clés : Vert de malachite, chrome, Cr(VI), coquilles de noix, adsorption, biosorbant, cinétique.

« Study of the elimination of organic and inorganic pollutants by adsorption on natural and industrial waste »

Abstract

This study aims to investigate the performance of a natural material: walnut shells for the elimination of malachite green (MG) and chromium Cr(VI) in water. Physico-chemical analysis were carried out including Fourier transform infrared (FTIR) spectra, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and pHpzc for the characterization of the adsorbent. The experiments were carried out in batch mode, the effect of different operating parameters on adsorption of MG and Cr(VI) by walnut shells such as contact time, pH, stirring speed, temperature, adsorbent dose and initial concentration of adsorbate was studied. The results show that adsorption is maximum at 3 g/L of walnut shells at pH = 6.8 for a concentration of 10 ppm of MG and at 2.3 g/L of walnut shells at pH = 1 for a concentration of 10 ppm of Cr(VI). The equilibrium data were studied using two isothermal models such as Langmuir and Freundlich by linear method. A satisfactory value of the correlation coefficient of the Langmuir isotherm demonstrates that the adsorption of MG and Cr(VI) by walnut shells is a single-layer physical adsorption. Kinetic studies showed that the experimental data were best described by a pseudo-second order model.

Keywords : Malachite green, chromium, Cr(VI), walnut shell, adsorption, biosorbent, kinetic.

Remerciements

En premier lieu, je remercie Dieu d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont, chacune à sa manière, ont apporté leur contribution à la réalisation de ce travail

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels, à l'université Badji Mokhtar, Annaba sous la direction du Pr. Hattab Zhou et au laboratoire de science et technique de l'eau et environnement à l'université de mohammed Cherif Messaadia, Souk Ahras sous la direction du Pr Gheid Abdelhak.

Je remercie vivement ma directrice de thèse professeur Hattab Zhou pour son dévouement, son aide, sa disponibilité, et ses encouragements tout au long de ce projet j'ai pu apprécier pendant ma thèse ses grandes qualités scientifiques, humaines et culturelles. Qu'elle sache que j'ai eu le plaisir à travailler avec elle, et que je lui en serai toujours très reconnaissante. Mes vifs remerciements vont également au professeur Gheid Abdelhak qui a assuré la co-direction de ce travail pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail, pour son soutien, sa grande disponibilité, ses précieux conseils ainsi qu'à la confiance qu'il m'a témoigné. Je lui exprime ma profonde reconnaissance.

J'adresse les plus sincères remerciements aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail. Je cite: M^{me} Boutaleb Yassira, maître de conférence à la faculté des sciences, université de Annaba, en tant que présidente. M^{me} BenSid Nadia, maître de conférence à la faculté des sciences, université de Annaba, en tant qu' examinatrice M^r Zenati Noureddine professeur à la faculté des sciences et de la technologie université de Souk Ahras et M^r Guenadil Faouzi maître de conférence à la faculté des sciences et technologie université d'El Tarf en tant qu' examinateurs.

Mes remerciements vont aussi à Ali Ahmed Atef, doctorant au laboratoire de Souk Ahras, pour sa précieuse aide et sa disponibilité, à Tobbi Ouafa enseignante à l'université de Batna pour son aide. Que tous les deux trouvent ici mes sincères remerciements.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Dédicaces

je dédie ce travail

A l'âme de ma mère

A mon père

A tous ceux qui me sont chers

Liste des tableaux

Tableau IV.1 : Mode opératoire du dosage par DPC	65
Tableau V.1 : Paramètres de la cinétique d'adsorption de VM et de Cr(VI) sur les coquilles de noix.....	83
Tableau V.2 : Valeurs calculées du facteur de séparation R_L	86
Tableau V.3 : Valeur des paramètres d'adsorption du VM et Cr(VI) sur les Coquilles de Noix.....	88

Liste des figures

Figure I.1 : Structure d'un colorant azoïque	8
Figure I.2 : Structure d'anthraquinone.....	9
Figure I.3 : Structure d'un colorant triphenylmethane	9
Figure I.4 : Structure d'un colorant indigoïde.....	10
Figure I.5 : Structure d'un colorant xanthène.....	10
Figure I.6 : Structure d'un colorant phtalocyanine.....	11
Figure I.7 : Structure d'un colorant nitrosé.....	11
Figure I.8 : Structure d'un colorant acide : C.I. Acide Orange 7.....	12
Figure I.9 : Structure d'un colorant cationique : bleu de méthylène.....	12
Figure I.10 : Structure d'un colorant réactif: Noir Réactif 5.....	13
Figure I.11 : Structure d'un colorant direct: bleu direct 1.....	13
Figure I.12 : Comportement d'un colorant à mordant en présence du textile.....	14
Figure I.13 : Structure d'un colorant métallifère: Gris Irglane.....	15
Figure I-14 : Schéma de la formation du colorant cuve soluble.....	15
Figure I-15 : Schéma de la formation du colorant azoïque.....	16
Figure I.16 : Structure chimique de Vert de malachite.....	17
Figure II.1 : Répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH à 25°C.....	33
Figure II.2 : Diagramme de la répartition des espèces chromiques relatif à la concentration du chrome en fonction du pH.....	34
Figure III.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	43
Figure III.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	49
Figure IV.1 : Protocole de préparation des coquilles de noix.....	58
Figure IV.2 : Tamis vibreur électrique.....	59
Figure IV.3 : Schéma de la méthode ATR.....	60
Figure IV.4 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du VM.....	63
Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage du VM.....	64

Figure IV.6 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du Cr(VI).....	65
Figure IV.7 : Courbe d'étalonnage du Cr(VI)	66
Figure IV.8 : Dispositif expérimental des essais en batch	67
Figure V.1 : Point de charge zéro des coquilles de noix..	69
Figure V.2 : Spectres IRTF des coquilles de noix.....	70
Figure V.3 : Images MEB des coquilles de noix.....	70
Figure V.4: Analyse DRX des coquilles de noix.....	71
Figure V.5 : Effet de la dose des coquilles de noix sur l'élimination de VM	72
Figure V.6 : Effet de la dose des coquilles de noix sur l'élimination de Cr(VI)	72
Figure V.7 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination de VM sur les coquilles de noix (pH =6,80; T=25 °C ; C ₀ =10ppm)	73
Figure V.8 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination de Cr(VI) sur les coquilles de noix (pH =1; T=25 °C ; C ₀ =10ppm)	74
Figure V.9 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption de VM sur les coquilles de noix (m=3g/L, Va=50 tr/min, pH=6,80 et T=25°C)	75
Figure V.10 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption de Cr(VI) sur les coquilles de noix (m=2,3g/L, Va=50 tr/min, pH= 1et T=25°C)	75
Figure V.11 : Influence de la température sur l'adsorption du VM sur les coquilles de noix (m=3g/L, C ₀ =10mg/L, Va=50 tr/min et pH=6,80)	76
Figure V.12 : Influence de la température sur l'adsorption du Cr(VI) sur les coquilles de noix (m=2,3g/L, C ₀ =10mg/L, Va=50 tr/min et pH=1)	76
Figure V.13 : Influence de pH sur l'adsorption du VM sur les coquilles de noix (m=3g/L, C ₀ =10mg/L, Va=50 tr/min et T=25°C)	77
Figure V.14 : Influence de pH sur l'adsorption du Cr(VI) sur les coquilles de noix (m=2,3g/L, C ₀ =10mg/L, Va=50 tr/min et T=25°C).....	78

Figure V.15 : Cinétique d'adsorption de VM sur les coquilles de noix ($m=3\text{g/L}$, $C_0=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=6,80$ et $T=25^\circ\text{C}$).....	79
Figure V.16 : Cinétique d'adsorption de Cr(VI) sur les coquilles de noix ($m=2,3\text{g/L}$, $C_0=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=1$ et $T=25^\circ\text{C}$).....	80
Figure V.17 : Modèle du pseudo premier ordre pour l'adsorption du VM sur les coquilles de noix ($m=3\text{g/L}$, $C_0=10\text{mg/L}$ et $T=25^\circ\text{C}$).....	81
Figure V.18 : Modèle du pseudo premier ordre pour l'adsorption du Cr(VI) sur les coquilles de noix ($m=2,3\text{g/L}$, $C_0=10\text{mg/L}$ et $T=25^\circ\text{C}$).....	81
Figure V.19 : Modèle du pseudo second ordre pour l'adsorption du VM sur les coquilles de noix ($m=3\text{g/L}$, $C_0=10\text{mg/L}$ et $T=25^\circ\text{C}$).....	82
Figure V.20 : Modèle du pseudo second ordre pour l'adsorption du Cr(VI) sur les coquilles de noix ($m=2,3\text{g/L}$, $C_0=10\text{mg/L}$ et $T=25^\circ\text{C}$).....	82
Figure V.21 : Isotherme d'adsorption du VM sur les coquilles de noix ($m=3\text{g/L}$, $T=25^\circ\text{C}$).....	84
Figure V.22 : Isotherme d'adsorption du Cr(VI) sur les coquilles de noix ($m=2,3\text{g/L}$, $T=25^\circ\text{C}$).....	84
Figure V.23 : linéarisation de Langmuir pour le VM sur les coquilles de noix ($m=3\text{g/L}$, $T=25^\circ\text{C}$).....	85
Figure V.24 : Linéarisation de Langmuir pour le Cr(VI) sur les coquilles de noix ($m=2,3\text{g/L}$, $T=25^\circ\text{C}$).....	85
Figure V.25 : Linéarisation de Freundlich pour le VM sur les coquilles de noix ($m=3\text{g/L}$, $T=25^\circ\text{C}$).....	87
Figure V.26 : Linéarisation de Freundlich pour le Cr(VI) sur les coquilles de noix ($m=2,3\text{g/L}$, $T=25^\circ\text{C}$).....	87

Liste des abréviations

VM : Vert de malachite.

K_1 : Constante de vitesse du premier ordre (min^{-1}).

K_2 : Constante de vitesse de second ordre ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

K_f : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide.

K_L : Constante de Langmuir (l/mg).

q_m : Capacité maximale de l'adsorbant appelée aussi capacité ultime (mg/g).

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t .

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

C_t : Concentration résiduelle à l'instant t de la solution (mg/L).

C_e : Concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

V : Volume de la solution (L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

R% : Rendement d'adsorption.

R_L : Facteur de séparation; Constante sans dimension.

Va : Vitesse d'agitation en (tr/mn).

T : Température en ($^{\circ}\text{C}$).

T : Transmittance exprimée en %.

K : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé.

d : Distance réticulaire.

θ : Angle de diffraction.

I_0 : Intensité du faisceau incident.

I : Intensité du faisceau émergent de la solution.

l : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm).

A : Absorbance.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

C : Concentration de l'espèce à doser.

UV-Vis : Ultraviolet-Visible.

pH : potentiel en Hydrogène.

DPC: 1,5-diphénylcarbazide.

PPO : Pseudo premier ordre.

PSO : Pseudo second ordre.

pH_{pcz} : pH de point de charge zéro.

PCZ : Point de charge zéro.

DRX ; Diffraction des rayons X.

IRTF : Infra-Rouge à Transformée de Fourier.

MEB : Microscopie à balayage électronique.

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques.....	4

Partie 1: Synthèse Bibliographique

Chapitre I : Colorants Synthétiques

I.1 Historique	7
I.2 Définition d'un Colorant.....	7
I.3 Classification des colorants.....	8
I.3.1 Classification chimique.....	8
I.3.1.1 Colorants azoïques.....	8
I.3.1.2 Colorants anthraquinoniques.....	8
I.3.1.3 Colorants triphénylméthanes.....	9
I.3.1.4 Colorants indigoïdes	9
I.3.1.5 Colorants xanthènes	10
I.3.1.6 Colorants phtalocyanines	10
I.3.1.7 Colorants nitrés et nitrosés	11
I.3.2 Classification tinctoriale.....	11
I.3.2.1 Colorants acides ou anioniques.....	12
I.3.2.2 Colorants basiques ou cationiques.....	12
I.3.2.3 Colorants réactifs	13
I.3.2.4 Colorants directs.....	13
I.3.2.5 Colorants à mordant.....	14
I.3.2.6 Colorants métallifères	14
I.3.2.7 Colorants de cuve	15
I.3.2.8 Colorants développés ou azoïques insolubles.....	15
I.3.2.9 Colorants dispersés.....	16
I.4 Vert de malachite.....	16
I.5 Utilisation des colorants	17
I.6 Toxicité des colorants	17
I.7 Toxicité des colorants triphénylméthanes.....	18
I.8 Législation Sur L'environnement	18
I.9 Procédés de traitements des effluents colorés	19
I.9.1 Méthodes physiques	19
I.9.1.1 Techniques membranaires	19
I.9.1.2 Adsorption	19
I.9.1.3 Coagulation – floculation	20
I.9.2 Méthodes chimiques.....	20

I.9.3 Méthode biologique	20
Références bibliographiques.....	22

Chapitre II : Métaux lourds

II.1 Définition	29
II.2 Sources et contamination.....	29
II.2.1 Sources naturelles.....	29
II.2.2 Sources anthropiques.....	30
II.3 Toxicité des métaux lourds.....	30
II.4 Le Chrome	31
II.4.1 Propriétés du chrome.....	31
II.4.1.1 Chrome trivalent, Cr(III).....	32
II.4.1.2 Chrome hexavalent, Cr(VI)	32
II.4.2 Source du chrome dans l'environnement.....	34
II.4.2.1 Sources naturelles.....	34
II.4.2.2 Sources anthropiques.....	35
II.4.3 Utilisation du chrome.....	35
II.4.4 Toxicité du chrome.....	36
II.4.5 Procédés d'élimination du chrome.....	36
II.4.6 Norme et législation.....	37
Références bibliographiques.....	38

Chapitre III :Adsorption Et Bio-Adsorbant

III.1 Définition.....	42
III.2 Type d adsorption.....	42
III.2.1 Adsorption physique.....	42
III.2.2 Adsorption chimique.....	42
III.3 Description du mécanisme d'adsorption.....	43
III.4 Facteur influençant l'équilibre d'adsorption.....	44
III.4.1 Nature de l'adsorbant.....	44
III.4.2 Influence de l'adsorbat.....	44
III.4.3 Dimension des pores.....	44
III.4.4 Surface spécifique.....	45

III.4.5 Influence de la température.....	45
III.4.6 Influence du pH.....	45
III.5 Etude de l'adsorption en mode statique.....	45
III.6 Cinétique d'adsorption en phase liquide.....	46
III.6.1 Modèle du pseudo-premier ordre.....	47
III.6.2 Modèle du pseudo-second ordre.....	47
III.7 Isothermes d'adsorption en phase liquide.....	48
III.7.1 Classification d'isothermes d'adsorption.....	48
III.7.1.1 Isothermes de type H.....	49
III.7.1.2 Isothermes de type L.....	49
III.7.1.4 Isothermes de type C.....	50
III.7.2 Modélisations des isothermes d'adsorption.....	50
III.7.2.1 Modèle de Langmuir.....	50
III.7.2.2 Modèle de Freundlich.....	51
III.8 Matériaux Adsorbants.....	52
III.8.1 Bio-adsorbant.....	52
III.8.2 Coquilles de noix.....	53
Références bibliographiques.....	54

Partie 2 : Partie Expérimentale

Chapitre IV : Matériels Et Méthodes

IV.1 Introduction.....	58
IV.2 Préparation de bio-adsorbant.....	58
IV.3 Techniques de caractérisation.....	59
IV.3.1 Analyse granulométrique.....	59
IV.3.2 Détermination du point de charge nulle (PZC ou PCN).....	59
IV.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	60
IV.3.4 Microscope électronique à balayage (MEB).....	61
IV.3.5 La diffraction des rayons X (DRX).....	61
IV.4 Protocol expérimental.....	62

IV.4.1	Méthode d'analyse de colorant VM et du chrome hexavalent Cr(VI).....	62
IV.4.1.1	Méthode de dosage du VM.....	63
IV.4.1.1.a	Préparation de la solution mère du VM.....	63
IV.4.1.1.b	Choix de la longueur d'onde de VM.....	63
IV.4.1.1.c	Etablissement de la courbe d'étalonnage pour le VM.....	63
IV.4.1.2.	Méthode de dosage du Cr(VI).....	64
IV.4.1.2.a	Préparation de la solution mère du Cr(VI).....	64
IV.4.1.2.b.	Préparation de la solution du ligand.....	64
IV.4.1.2.c.	Choix de la longueur d'onde de Cr (VI).....	65
IV.4.1.2.d.	Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	65
	Références bibliographiques.....	68

Chapitre V : Résultats Et Discussions

V.1	Caractérisation d'adsorbant.....	69
V.1.1	Analyse granulométrique.....	69
V.1.2	pH point de charge zéro (pH _{pcz}).....	69
V.1.3	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	69
V.1.4	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	70
V.1.5	Analyse par diffraction X (DRX).....	71
V.2	Optimisation des paramètres influents sur la bio-sorption	71
V.2.1	Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption	71
V.2.2	Effet de la vitesse d'agitation	73
V.2.3	Effet de la concentration	74
V.2.4	Influence de la température	76
V.2.5	Effet de pH	77
V.3	Cinétique d'adsorption	79
V.3.1	Modèle de cinétique pseudo premier ordre	81

V.3.2	Modèle du cinétique pseudo seconde ordre	82
V.4	Isotherme d'adsorption	84
V.4.1	Isotherme de Langmuir	85
V.4.2	Isotherme de Freundlich.....	86
	Références bibliographiques.....	89
	Conclusion générale	91

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, la gestion des rejets d'eau est devenue un enjeu majeur pour notre environnement. En effet, l'eau peut être contaminée par différentes sources, telles que les activités domestiques, industrielles, agricoles ou encore des phénomènes naturels. Les colorants et les métaux lourds sont des polluants couramment retrouvés dans les eaux usées, en raison de leur utilisation répandue dans de nombreuses industries. Ces substances ont des répercussions significatives sur les écosystèmes et la santé humaine, affectant la biodiversité et la qualité de vie des populations exposées [1-5].

Les résidus de l'industrie textile renferment une importante quantité de colorants. Ces colorants sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture, ce qui entraîne un rejet d'eaux fortement concentrées en ces produits. Leur déversement dans les milieux environnants représente un véritable danger pour l'environnement [6], en raison de leur structure aromatique complexe qui les rend plus stables et moins susceptibles de se dégrader naturellement [7].

Le vert de malachite, l'un des colorants triphénylméthanes, est un colorant persistant qui ne se décompose pas naturellement. Cette substance est hautement toxique et a un effet néfaste sur les écosystèmes aquatiques en particulier [1 7-9]. Sa toxicité s'aggrave au fil de la bioaccumulation, ce qui lui permet de se propager dans différents environnements tels que les sédiments, les aliments et les ressources en eau [5]. Des auteurs ont établi que le vert malachite, en particulier, est très toxique pour les mammifères [10]. Une augmentation des cas de cancer chez les rats et les souris a été constatée après exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite) [11]. Ce composé peut être transformé en amines cancérigènes et mutagènes par biodégradation [12]. Ainsi, l'utilisation de méthodes biologiques pour traiter ces composés peut potentiellement générer une solution plus nocive que celle de départ [13].

Les métaux lourds présentent un risque pour la santé humaine en raison de leur capacité à contaminer l'eau, l'air, les aliments et les sols. La gravité de ce risque dépend de leur concentration, de leur forme chimique et des conditions environnementales, ainsi que de leur capacité à être absorbés par les organismes vivants [14]. Le chrome est l'un des métaux lourds largement utilisé dans diverses industries telles que la finition des métaux, la production de pigments, la tannerie et l'industrie papetière. Cependant, le chrome VI est la forme la plus préoccupante de ce métal, en raison de sa toxicité et de sa solubilité élevée dans l'eau, ce qui

lui permet de se déplacer facilement dans les écosystèmes [15]. Le chrome VI présente un risque pour la santé, en particulier pour les travailleurs de l'industrie de l'acier et du textile. Il peut provoquer une irritation et des ulcérations de la muqueuse gastro-intestinale, ainsi que des encéphalites et une hypertrophie du foie et causer divers effets génétiques dans les cellules intactes des mammifères in vivo [16].

Il est donc essentiel de traiter les rejets contenant ces polluants avant leur déversement dans le réseau d'assainissement. Pour cela, diverses méthodes ont été développées pour éliminer le VM et le Cr(VI) des eaux, telles que l'oxydation avancée, l'adsorption, la biodégradation microbienne, et les techniques membranaires [17 18]. Cependant, la plupart de ces procédés sont coûteux et nécessitent une grande consommation d'énergie, notamment lorsqu'ils sont utilisés pour traiter de grandes quantités d'eau contaminée. L'adsorption semble être une technique bien adaptée pour éliminer les polluants du fait de son efficacité avérée et de son coût abordable, particulièrement en utilisant des matériaux adsorbants bon marché comme les déchets agricoles et industriels.

Afin d'atteindre cet objectif, nous avons employé les coquilles de noix, un résidu agricole pouvant être efficacement utilisé dans le traitement des eaux en raison de sa capacité à filtrer les contaminants et à améliorer la qualité de l'eau. Son utilisation présente de nombreux avantages, notamment sa disponibilité abondante, son faible coût et son impact environnemental réduit. En outre, les coquilles de noix se distinguent par leurs excellentes capacités d'adsorption grâce à leur composition chimique, qui n'est pas très différente des autres matériaux lignocellulosiques étant principalement la lignine, la cellulose et les hémicelluloses [19], contenant des groupes hydroxyle, amine et acide qui peuvent réagir avec les colorants organiques [20-22]. Ceci a orienté les chercheurs vers l'étude de la performance de ce déchet pour adsorber les métaux lourds [23], éliminer des colorants [24] et des composés organiques des eaux usées [25].

Cette étude vise à valoriser les coquilles de noix en les utilisant comme adsorbant en mode statique pour éliminer le VM et le Cr(VI). L'objectif de cette étude est de réduire la pollution, donner une valeur ajoutée à un déchet et recycler les eaux.

Dans ce contexte, Cette thèse se divise en deux parties :

La première partie consiste en une synthèse bibliographique sur la thématique actuelle et est structurée en trois chapitres.

Le premier chapitre aborde une analyse bibliographique des différents colorants utilisés dans l'industrie textile et les méthodes de traitement conventionnels des effluents liquides.

Le deuxième chapitre traite des aspects généraux des métaux lourds et de leur impact environnemental, en mettant particulièrement l'accent sur la chimie du chrome et les principales approches de dépollution.

Le troisième chapitre aborde plusieurs aspects généraux relatifs à l'adsorption. Il explique également le mécanisme de l'équilibre entre l'adsorption et la désorption, présente quelques modèles d'adsorption statique les plus couramment utilisés, ainsi que différentes isothermes décrivant ce processus. De plus, une synthèse bibliographique sur les bio-adsorbants a été réalisée.

La seconde partie de ce manuscrit comprend deux chapitres qui détaillent la partie expérimentale.

Le quatrième chapitre expose les différentes méthodes expérimentales qui ont été utilisées pour l'analyse et la caractérisation physico-chimique du matériau utilisé. et décrit le protocole qui a été suivi pour préparer ce matériau.

Le cinquième chapitre est consacré à la discussion des résultats expérimentaux obtenus lors de l'élimination du VM et du Cr(VI) par la biosorption en utilisant les coquilles de Noix.

Pour finir, une conclusion générale récapitule les résultats essentiels de cette étude et propose des orientations pour poursuivre et étendre la recherche à d'autres domaines d'application.

Références bibliographiques

- [1] Jadhav. J.P., Govindwar. S.P. Biotransformation of malachite green by *Saccharomyces cerevisiae* MTC 463. *Wiley InterScience*. 23 (2006) 315–323.
- [2] Dos Santos. D.C., Adebayo. M.A., De Fátima Pinheiro Pereira. S., ProlaL. L.D.T., Cataluña.R., Lima. E.C., Saucier. C., Gally. C.R., Machado. F.M. New carbon composite adsorbents for the removal of textile dyes from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Korean J. Chem. Eng.* 31 (2014) 1470–1479.
- [3] Djebli. A., Boudjema. A., Bendjeffal. H., Mamine. H., Metidji. T., Bekakria. H., Bouhedja. Y. Photocatalytic degradation of methyl orange using Zn@[Fe(CN)₅NO] complex under sunlight irradiation, *Inorg. Nano-Metal Chem.* 50 (2020) 1–8.
- [4] Metidji. T., Bendjeffal. H., Djebli. A., Mamine. H., Bekakria.H., Bouhedja.Y. Optimization , kinetic and thermodynamic studies on bio-sorption and bio-reduction of chromium hexavalent by *Myrtus communis* leaves. *Bentham Science*. 3 (2021) 259–269.
- [5] Bendjeffal. H., Mamine. H., Djebli. A., Rebbani. N., Bouhedja. Y. Removal of 4-(2-pyridylazo)-resorcinol from aqueous solution using natural and activated algerian kaolin, *Sens. Lett.* 15 (2017) 668–675.
- [6] Lee. J.W., Choi. S.P., Thiruvengkatachari. R., Shim. W.G., Moon. H. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes Pigments*. 69 (2006) 196–203.
- [7] Fewson. C.A. Biodegradation of xenobiotic and other persistent compounds: the causes of recalcitrance. *Trends in Biotechnology*. 6 (1998) 148–153.
- [8] Sharma. Y. Removal of Malachite Green from Aqueous Solutions by Adsorption on to Timber Waste, *Int. J. Environ. Eng. Manag.* 4 (2013) 2231–1319.
- [9] Culp. S.J., Beland. F.A. Malachite Green : A Toxicological Review. 15 (1996) 219–238.
- [10] Fernandes. C., Lalitha. V.S., Rao. K.V.K. Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neo-plastic lesions induced by N-nitrosodiethylamine in rats. *Carcinogenesis*. 12 (1991) 839-845.

- [11] Bouzaida. I., Ferronato. C., Chovelon. J.M., Rammah. M.E., Hermann. J.M., Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 168 (2004) 23-30.
- [12] Venkat. S.M., Indra. D.M., Vimal. C.S. Use of Bagasse Fly Ash as an Adsorbent for the Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution. *Dyes Pigments*. 73 (2007) 269-278.
- [13] Abidi. N. Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers : influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants. Université de Strasbourg. Université de Carthage. Tunis. (2015).
- [14] Kadari. M. Étude de l'élimination de quelques éléments toxiques par différents extractants. Thèse de doctorat. Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbès. (2016).
- [15] Marzouk Trifi. I. Étude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat. Université Paris-Est. Université de Tunis El-Manar. (2012).
- [16] Marzougui. Z. Élaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption. Thèse de doctorat. Université de Lyon et Université de Sfax. (2016).
- [17] Altinişik. A., Gür. E., Seki. Y. A natural sorbent, *Luffa cylindrica* for the removal of a model basic dye, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 658–664.
- [18] Robinson. T., McMullan. G., Marchant. R., Nigam. P. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 247–255.
- [19] Cruz-Lopes. L.P., Domingos. I., Ferreira. J., Esteves. B. Chemical composition and study on liquefaction optimization of chest nut shells. *Open Agric.* 5 (2020) 905-911.

- [20] Truskewycz. A., Taha. M., Jampaiah. D., Shukla. R., Ball. A.S., Cole. I. Interfacial separation of concentrated dye mixtures from solution with environmentally compatible nitrogenous-silane nanoparticles modified with *Helianthus annuus* husk extract, *J. Colloid Interface Sci.* 560 (2020) 825–837.
- [21] Kocadagistan. B., Kocadagistan. E. The effects of sunflower seed shell modifying process on textile dye adsorption: kinetic, thermodynamic and equilibrium study, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 3168–3178.
- [22] Kavitha. M., Mahmoud. Z.H., Kakarla Hari Kishore., Petrov. A.M., Aleksandr Lekomtsev, Pavel Iliushin, Angelina Olegovna Zekiy, Mohammad Salmani. application of Steinberg Model for Vibration Lifetime Evaluation of Sn-Ag-Cu-Based Solder Joints in Power Semiconductors. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology.* 11 (2021) 444-450.
- [23] Tajar. A.F., Kaghazchi. T., Soleimani. M. Adsorption of cadmium from aqueous solutions on sulfurized activated carbon prepared from nut shells, *Journal of Hazardous Materials.* 165 (2009) 1159–1164.
- [24] Miyah. Y., Lahrichi. A., Idrissi. M., Khalil. A , Zerrouq. F. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: equilibrium and kinetic studies, *Surfaces and Interfaces* (2018).
- [25] Yin. X., Zhang. J., Wang. X., Zhu. M. Modified walnut shell filter material for the enhanced removal of oil from oilfield wastewater, *Environ. Eng. Res.* 26 (2021) 190-369.

Partie 1: Synthèse Bibliographique

I Colorants synthétiques

I.1 Historique

Le premier colorant synthétique a vu le jour en 1856 par le chimiste anglais William Henry Perkin. Ce dernier a mis en place une chaîne de production, ouvrant ainsi la voie à d'autres développements dans le domaine des colorants synthétiques. Cette avancée a marqué le début d'une nouvelle ère où de nombreux autres colorants synthétiques ont commencé à être introduits sur le marché. La révélation en 1865 par Kekulé de la structure du benzène a joué un rôle primordial dans l'avancement des colorants synthétiques. Ce qui a ouvert la voie à une compréhension plus approfondie de la chimie des colorants, conduisant ainsi, au début du 20ème siècle, à une prédominance presque totale des colorants synthétiques. En 1991, on estimait que la production annuelle des colorants synthétiques dans le monde atteignait les 700 000 tonnes, bien que des données plus récentes ne soient pas disponibles pour évaluer l'évolution actuelle de cette production [1-3], avec plus de 10 000 colorants en production industrielle répertoriés dans l'index des couleurs (Colour Index, C.I.). Ce système de classification assigne à chaque colorant un numéro de référence et décrit ses caractéristiques essentielles telles que sa formule chimique, sa couleur, sa résistance à divers facteurs, et ses principaux domaines d'application [4-6].

I.2 Définition d'un Colorant

Un colorant est une substance organique ou minérale qui, lorsqu'elle est appliquée sur un substrat, y produit une coloration durable grâce à des interactions physico-chimiques [7]. Les colorants sont caractérisés par leur capacité à absorber certaines longueurs d'onde du spectre visible, ce qui leur confère une couleur spécifique. Cette propriété est liée à la présence de groupements chromophores dans leur structure moléculaire. L'intensité de la couleur dépend de la facilité avec laquelle le chromophore libère un électron, et ces chromophores peuvent être influencés par d'autres groupes d'atomes, les auxochromes, qui modifient ou renforcent leur intensité. Les colorants se distinguent par les configurations d'orbitales moléculaires qu'ils présentent, résultant en une variété de couleurs et de nuances grâce aux transitions d'énergie induites par l'absorption de la lumière [8-9].

I.3 Classification des colorants

La classification chimique, qui repose sur leur structure chimique et la classification tinctoriale, qui se concentre sur la façon dont ils sont appliqués, sont les plus répandues.

I.3.1 Classification chimique

La classification des colorants en fonction de leur structure chimique dépend de la nature du groupe chromophore [9].

I.3.1.1 Colorants azoïques

Les colorants azoïques, qui représentent une production annuelle d'environ 350 000 tonnes, représentent la famille la plus importante des colorants de synthèse. Leur couleur est due aux chromophores liés au groupe ($-N=N-$) qui les distingue. Ces colorants occupent une place prépondérante dans l'industrie des colorants. Ils se répartissent en différentes catégories; acides, basiques, réactifs et directs solubles dans l'eau, mordants et dispersés insolubles dans l'eau [10-13].

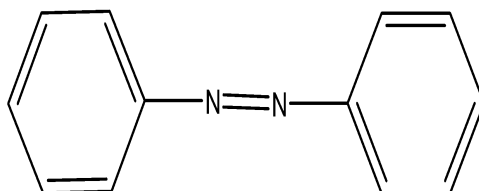


Figure I.1 : Structure d'un colorant azoïque.

I.3.1.2 Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont des dérivés de l'antraquinone, un composé organique polycyclique. La présence de groupements fonctionnels tels que les hydroxyles ou les amino sur les cycles benzéniques modifie les propriétés d'absorption et donc leur couleur. Ils sont caractérisés par leur excellente stabilité à la lumière et aux agents chimiques, ce qui en fait des choix privilégiés dans l'industrie textile, représentant environ 20 à 25% du marché des colorants [14 15].

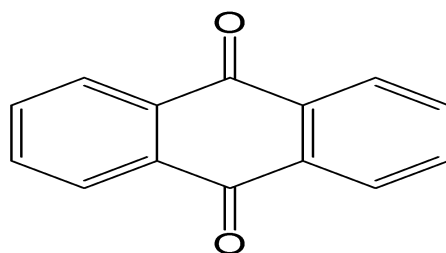


Figure I.2 : Structure d'anthraquinone.

I.3.1.3 Colorants triphénylméthane

La structure moléculaire des colorants triphénylméthane est composée de trois cycles benzéniques reliés à un atome de carbone central. L'introduction des substituants tels que les groupes amino, hydroxyle ou sulfonique sur les cycles aromatiques permet d'obtenir une grande variété de colorants comme la fuchsine et le vert de malachite [15].

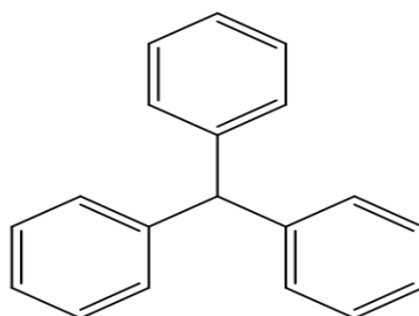


Figure I.3 : Structure d'un colorant triphénylméthane.

I.3.1.4 Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont des dérivés de l'indigo, l'un des plus anciens colorants connus, ces colorants sont obtenus par réactions de substitution à la molécule de base. Ils sont connus pour leur résistance aux traitements de lavage, bien que leur résistance à la lumière soit modérée. Ils sont utilisés dans l'industrie textile, pharmaceutique et alimentaire [16-18].

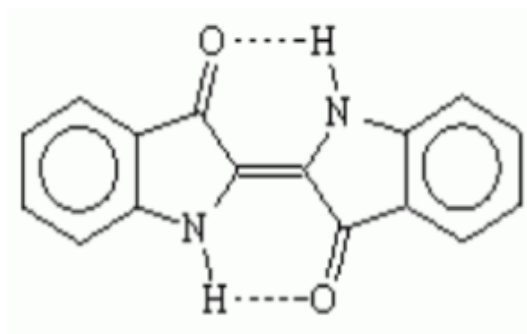


Figure I.4 : Structure d'un colorant indigoïde.

I.3.1.5 Colorants xanthènes

Caractérisés par une structure tricyclique, les colorants xanthènes possèdent deux cycles benzéniques fusionnés à un hétérocycle. Leurs propriétés optiques, incluant l'absorption maximale et l'intensité de fluorescence, dépendent de manière significative de leur structure moléculaire et à leur environnement chimique [19-21].

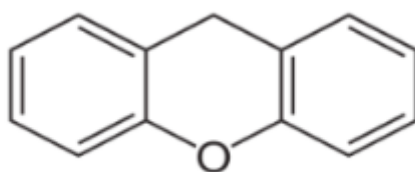


Figure I.5 : Structure d'un colorant xanthène.

I.3.1.6 Colorants phtalocyanines

Les colorants phtalocyanines représentent une classe importante de pigments organiques aux propriétés remarquables. Leur structure moléculaire se compose de quatre cycles pyrroles fusionnés autour d'un atome de métal central. Ces colorants sont synthétisés par une réaction entre le dicyanobenzène et un halogénure métallique [22 23].

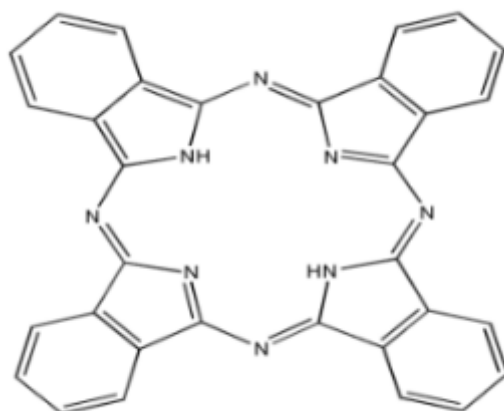


Figure I.6 : Structure d'un colorant phtalocyanine.

I.3.1.7 Colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants constituent un groupe restreint en nombre et relativement ancien. Leur structure moléculaire est caractérisée par la présence de groupes fonctionnels nitro ($-\text{NO}_2$) attachés à des structures aromatiques. Ils sont obtenus par réaction de nitrosation de composés organiques contenant des groupes amines ou des groupes hydroxyl [1].

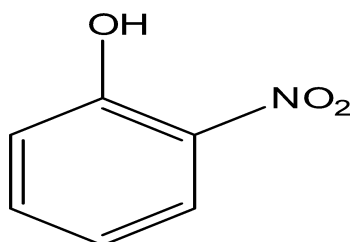


Figure I.7 : Structure d'un colorant nitrosé.

I.3.2 Classification tinctoriale

Ce mode de classification fournit des informations sur l'usage des colorants, en se concentrant principalement sur leur capacité à se dissoudre dans le bain de teinture, leur affinité pour les diverses fibres textiles, ainsi que sur leur mode de fixation. Les catégories tinctoriales sont distinguées en fonction des auxochromes [22 24].

I.3.2.1 Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides ou anioniques se caractérisent par leur capacité à se dissoudre dans l'eau grâce à la présence de groupement sulfonates ou carboxylates. Ils ont une forte affinité pour les fibres animales comme la soie et la laine ainsi que pour certaines fibres synthétiques, comme les polyamides. Ces colorants sont largement utilisés en raison de leur capacité à offrir une vaste gamme de teintes de haute qualité [25].

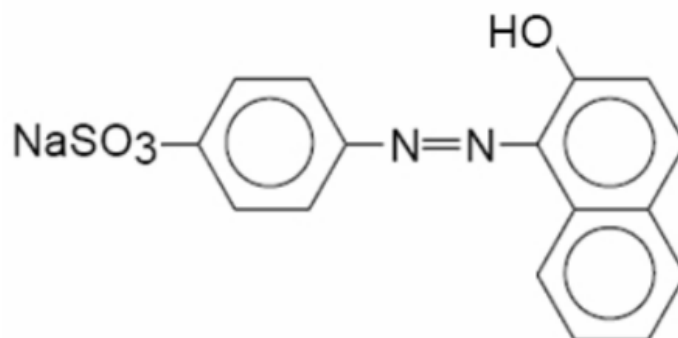


Figure I.8 : Structure d'un colorant acide : C.I. Acide Orange 7.

I.3.2.2 Colorants basiques ou cationiques

Ces colorants se distinguent par leurs teintes éclatantes et sont principalement composés de sels d'amines organiques, leur conférant ainsi une excellente solubilité dans l'eau. Ces colorants contiennent des ions positifs (sites cationiques) qui peuvent se lier aux sites anioniques des fibres [14 26]. Ils peuvent être utilisés sur du coton, certaines variétés de polyamides et de polyester modifiés [27]. Avec l'avènement des fibres acryliques, ces colorants offrent des teintes vives et résistantes, suscitant un regain d'intérêt [14]. Cependant, de nombreux colorants basiques présentent un danger pour l'environnement, nécessitant une manipulation adéquate lors de leur utilisation [27].

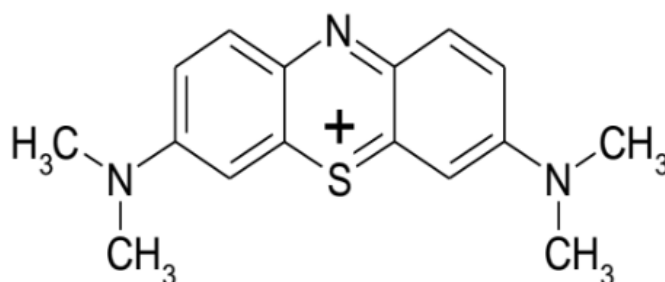


Figure I.9 : Structure d'un colorant cationique : bleu de méthylène.

I.3.2.3 Colorants réactifs

Les colorants réactifs sont utilisés de manière extensive dans plusieurs domaines, y compris la teinture et l'impression textile. Leur particularité réside dans leur aptitude à former des liaisons covalentes avec les substrats, assurant ainsi une résistance remarquable au lavage et une fixation durable sur les fibres textiles. Leur structure moléculaire est spécialement conçue pour inclure des groupes fonctionnels réactifs, comme les halogénures ou les groupes sulfoniques, qui facilitent leur liaison avec les fibres textiles [4].

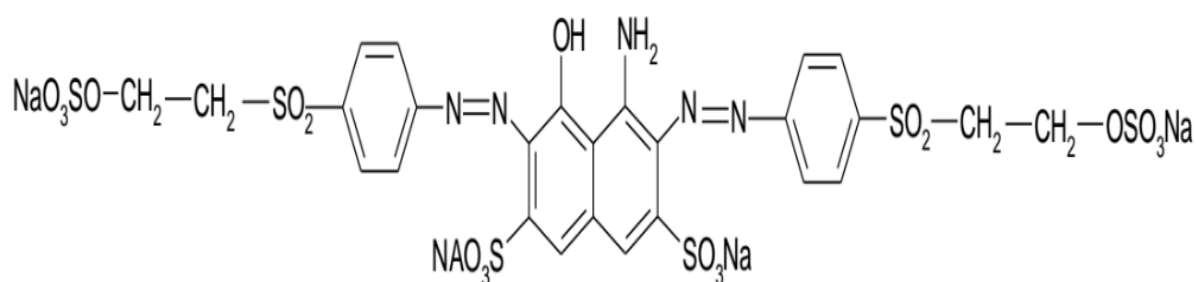


Figure I.10 : Structure d'un colorant réactif: Noir Réactif 5.

I.3.2.4 Colorants directs

Les colorants directs se composent principalement de colorants azoïques, mais on trouve également parmi eux des phtalocyanines. Leur facilité d'application et leur coût modéré en font un choix de prédilection pour de nombreuses applications textiles nécessitant une coloration économique, malgré une solidité limitée aux lavages répétés. Leur utilisation judicieuse permet ainsi de concilier performance et accessibilité dans la teinture des fibres cellulosiques [22 23].

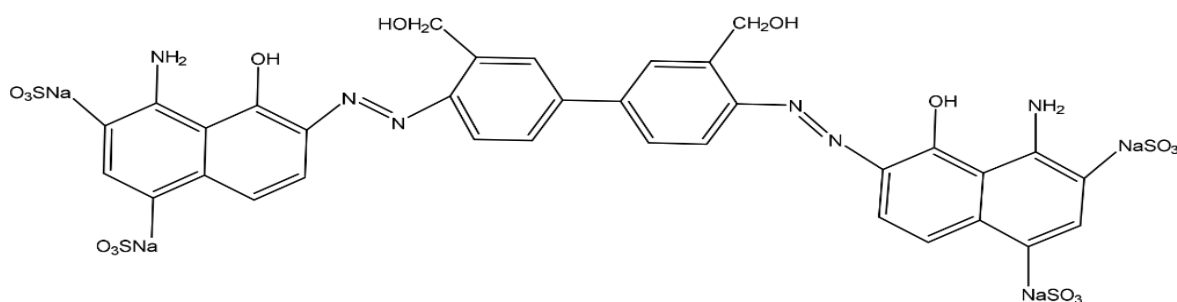


Figure I.11: Structure d'un colorant direct: bleu direct 1.

I.3.2.5 Colorants à mordant

Les colorants à mordant nécessitent l'utilisation d'un agent de fixation, pour former une liaison stable avec la fibre. Le processus d'application de ces colorants implique un prétraitement de la fibre avec le sel métallique, également appelé mordant, la fibre est ensuite immergée dans un bain de teinture contenant le colorant pour permettre la formation d'un complexe stable qui reste solidement fixé à la fibre, assurant ainsi une couleur durable et résistante au lavage et à l'exposition à la lumière [25].

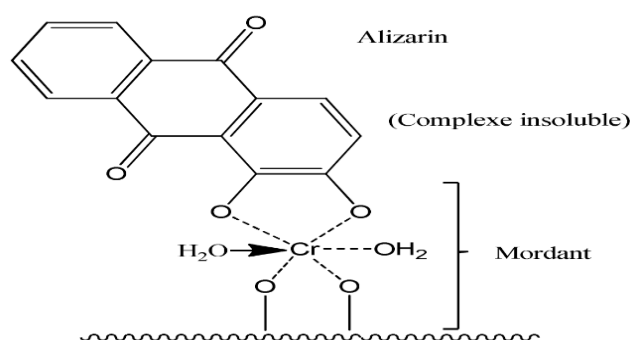


Figure I.12: Comportement d'un colorant à mordant en présence du textile.

I.3.2.6 Colorants métallifères

Les colorants métallifères renferment dans leur structure, un atome métallique tel que le chrome, le nickel ou le cobalt. Cet atome métallique peut être associé à une ou deux molécules de colorant, formant un complexe métallifère 1/1 ou 1/2, respectivement. Ces colorants sont généralement des azoïques, ils peuvent également être des phtalocyanines. Ils sont utilisés pour teindre la laine, la soie et le polyamide avec des nuances très solides et durables [25].

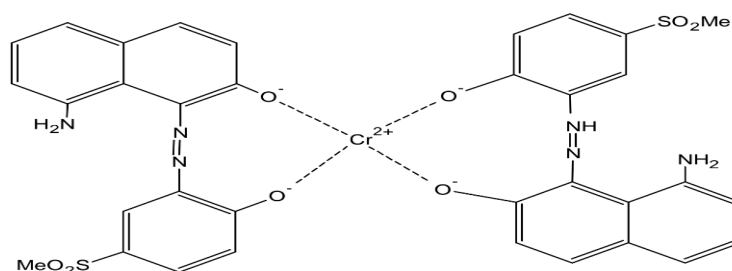


Figure I.13: Structure d'un colorant métallifère: Gris Irglane.

I.3.2.7 Colorants de cuve

Les colorants de cuve, initialement insolubles, nécessitent une réduction en solution alcaline pour devenir solubles et ainsi teindre les fibres textiles. Cette réduction est réalisée en présence d'un agent réducteur, comme l'hydrosulfite, et d'un alcalin, comme la soude, ce qui permet au colorant de se lier à la fibre. Après la teinture, une oxydation est nécessaire pour restaurer la forme insoluble du colorant, ce qui assure une fixation solide et durable du colorant sur la fibre [27]. Ils se classent dans les catégories chimiques des anthraquinones et des indigoïdes, et sont appréciés pour leur résistance exceptionnelles [16 5].

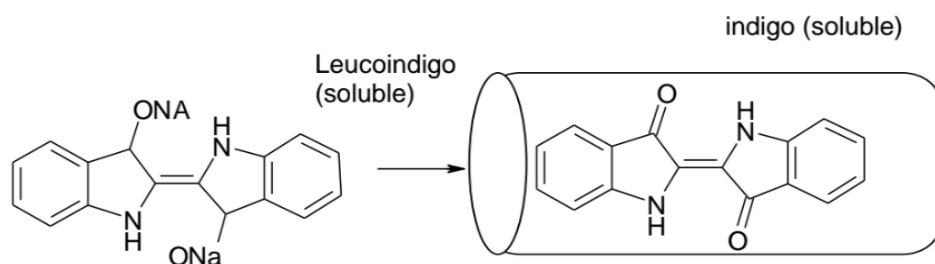


Figure I.14 : Schéma de la formation du colorant cuve soluble.

I.3.2.8 Colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants azoïques sont produits par une réaction de couplage entre deux composants. Le premier est un naphthol ou un copulant qui est appliqué sur la fibre dans un premier temps. Le second est une base aromatique aminée qui est ensuite diazotée à l'aide d'acide nitreux. Lorsque la fibre imprégnée de naphthol entre en contact avec la solution de sel de diazonium,

le colorant azoïque se forme directement sur la matière. Ce procédé permet d'obtenir des colorants insolubles qui se fixent de manière permanente sur la fibre [25 27].

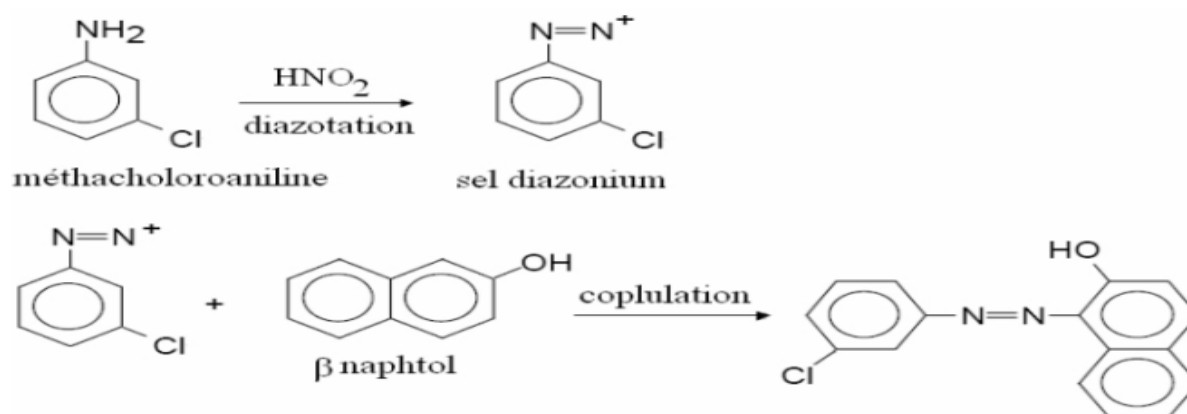


Figure I.15 : Schéma de la formation du colorant azoïque.

I.3.2.9 Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau, généralement appliqués à haute température sous forme de suspensions aqueuses de faible concentration. Ils sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres en raison de leur capacité à diffuser dans les fibres synthétiques et à s'y fixer. Les colorants dispersés sont formés directement sur la fibre, ce qui permet une fixation solide et durable du colorant [22 23].

I.4 Vert de malachite

Le vert de malachite (VM), un colorant cationique. Il se présente sous forme de cristaux solides, de couleur vert mordoré qui deviennent bleue en solution aqueuse. Son pH varie entre 6 et 7. C'est un colorant triphénylméthane de formule moléculaire $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$. Il possède une valeur commerciale significative car il offre une large gamme de nuances. Son utilisation ne se limite pas à l'industrie, il est également utilisé en médecine et en biologie en raison de ses propriétés antimicrobiennes et de sa capacité à se lier à l'ADN. Dû à ses multiples applications, ce colorant triphénylméthane se retrouve fréquemment dans les eaux usées, étant considéré comme cancérigène et génotoxique [28-30].

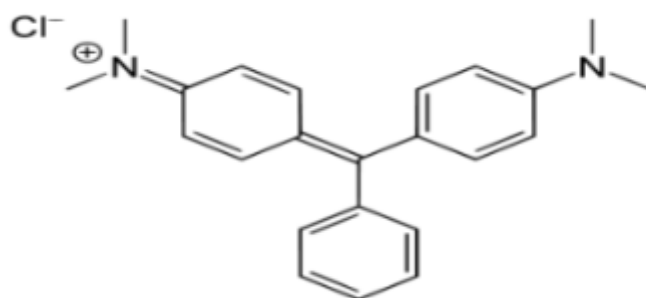


Figure I.16 : Structure chimique de Vert de malachite.

I.5 Utilisation des colorants

Indispensables dans de nombreuses industries, les colorants apportent une palette de couleurs à une grande variété de produits. Leur utilisation s'étend des plastiques et encres d'imprimerie aux peintures, céramiques et matériaux de construction. Dans les domaines de l'alimentation, des cosmétiques et de la pharmacie, ils sont également très prisés. L'industrie automobile bénéficie de leurs propriétés, tout comme l'industrie textile, où leur stabilité chimique et la diversité de leurs couleurs en font des composants indispensables [31 32].

I.6 Toxicité des colorants

Selon Hammami [1], des travaux portant sur la toxicité des colorants ont englobé une large gamme d'organismes. Ces travaux ont démontré que les colorants basiques ont des répercussions néfastes sur les algues [33 34]. Les tests de mortalité chez les poissons ont également mis en évidence la toxicité des colorants basiques, soulignant leur impact potentiellement dévastateur, de plus les colorants acides ont montré une nocivité pour les poissons [35]. Quant aux mammifères, les études effectuées sur les rats montrent un faible risque de mortalité humaine en raison de la toxicité aiguë des colorants. Cependant, il est primordial de sensibiliser les individus à l'utilisation de certains colorants, car certains colorants dispersés peuvent provoquer des réactions allergiques et dermatologiques [36]. De plus, les colorants azoïques utilisés dans l'industrie textile peuvent être dangereux pour la santé des travailleurs. Des études ont montré que les ouvriers exposés à ces colorants ont un risque accru de développer un cancer de la vessie. Ce risque est particulièrement élevé pour les colorants azoïques qui contiennent des groupes amine libre. Bien que la plupart des colorants azoïques ne soient pas toxiques à l'origine [37]. Néanmoins, leur décomposition,

menant à la formation d'amines aromatiques, est préoccupante car ces composés sont mutagènes et cancérigènes. Parmi les amines aromatiques connues pour être cancérigènes, on peut citer le 1-amino-2-naphtol, la 1,4-phénylènediamine et la benzidine [38-41]. De même, la position des substituants tels que les halogènes et Les groupes nitro (-NO₂) augmente la toxicité lorsqu'ils sont présents sur le noyau aromatique. Cependant, la présence des groupes carboxyliques ou sulfonates réduit la toxicité de ces colorants [26]. Les recherches sur les amines aromatiques sulfonées ont démontré qu'elles ont un impact génotoxique et cancérigène minime, voire inexistant, en comparaison avec les amines aromatiques non sulfonées [42].

I.7 Toxicité des colorants triphénylméthanes

Les composés de la famille des triphénylméthanes, y compris le vert de malachite, sont reconnus pour leur toxicité et leur potentiel cancérigène [43 44]. Le vert de malachite, un colorant fréquemment utilisé dans l'industrie et comme antifongique, a été identifié comme ayant une forte cytotoxicité pour les mammifères [45]. Les métabolites leuco des triphénylméthanes, obtenus par voie bactérienne, sont particulièrement cancérigènes [46]. Les composés de la famille triphénylméthane peuvent subir une activation métabolique similaire à celle des amines aromatiques, ce qui leur permet de réagir directement sur l'ADN [47]. Des études ont montré que l'exposition au métabolite leuco-(vert malachite) peut entraîner une augmentation du nombre de cancers chez les rats et les souris [48]. Par conséquent, ces composés peuvent être transformés en amines cancérigènes et mutagènes par biodégradation [49 50]. Ainsi, l'utilisation de méthodes biologiques pour traiter ces composés peut potentiellement générer une solution plus nocive que celle de départ [51].

I.8 Législation Sur L'environnement

La réglementation algérienne en matière de rejets d'effluents textiles dans les milieux aquatiques, régie par la réglementation 06-141 du 19 avril 2006, impose des limites strictes aux concentrations maximales de ces rejets [28 52].

I.9 Procédés de traitements des effluents colorés

Le traitement des effluents colorés, n'est plus facultatif mais impératif, étant encadré par la législation et les normes des pays. De plus, il représente une obligation morale envers la société et l'écosystème [53]. Selon Barclay, Buckley, Kurbus et d'autres auteurs [54 55], les méthodes de dépollution les plus fréquemment utilisées dans l'industrie textile se regroupent en trois catégories.

I.9.1 Méthodes physiques

I.9.1.1 Techniques membranaires

Les techniques membranaires sont devenues incontournables dans le traitement des eaux usées en raison de leur efficacité et de leur faible impact environnemental, puisqu'elles n'impliquent pas l'utilisation de produits chimiques. Ces membranes, extrêmement fines, agissent comme des filtres permettant de purifier l'eau en retenant les impuretés qui s'y trouvent [27]. Différents types de membranes sont mises en œuvre pour éliminer les colorants synthétiques, elles sont employées dans la microfiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse et l'ultrafiltration. La microfiltration s'avère particulièrement adaptée pour retenir les colorants de cuve [56], insolubles dans l'eau ou dispersés. L'ultrafiltration a également fait ses preuves pour capturer les colorants bifonctionnels, comme l'ont démontré les travaux de Petrova et Stoychev [57]. La nanofiltration se distingue par son taux d'élimination élevé des colorants présents dans les effluents de l'industrie textile, pouvant atteindre plus de 97% de rétention [58]. Enfin l'osmose inverse est largement préconisée pour sa capacité à retenir efficacement les colorants en en faisant une technique incontournable dans ce domaine [59].

I.9.1.2 Adsorption

L'élimination des colorants par adsorption sur des surfaces solides s'est avérée être une technique efficace. Plusieurs matériaux ont été identifiés pour leur capacité à retenir ces polluants. Le charbon actif figure parmi les adsorbants les plus répandus dans le traitement de l'eau, dû à sa surface spécifique importante riche en sites actifs, sa capacité d'adsorption élevée et sa réactivité externe remarquable [60 61]. L'adsorption sur charbon actif offre plusieurs avantages : elle permet de traiter une large gamme de polluants, y compris divers

types de colorants. Contrairement à la précipitation, l'adsorption se révèle plus performante pour traiter les faibles concentrations en polluants [62 63].

I.9.1.3 Coagulation – floculation

La coagulation-floculation englobe l'ensemble des processus physico-chimiques qui transforment les particules colloïdales ou les solides en suspension fine en agrégats, appelés floes suite à l'ajout de flocculants chimiques. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration avant d'être évacués. Les coagulants inorganiques démontrent leur efficacité pour décolorer les effluents textiles renfermant des colorants dispersés, soufrés et de cuve. Cependant, ils ne fonctionnent pas sur les colorants azoïques, réactifs, acides et basiques. De plus, la coagulation-floculation n'est pas adaptée aux colorants très solubles dans l'eau. Ce processus génère une quantité significative de boues, nécessitant leur régénération ou réutilisation qui implique des investissements supplémentaires [64 16].

I.9.2 Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques d'oxydation sont couramment appliquées pour traiter les eaux usées contaminées par des polluants non biodégradables et des polluants organiques présents en faibles teneurs. Deux approches d'oxydation sont possibles : l'oxydation conventionnelle et l'oxydation avancée. Dans l'oxydation conventionnelle, un agent oxydant est ajouté à l'eau à traiter, tel que le chlore, le peroxyde d'hydrogène, l'oxygène et l'ozone. Ces oxydants sont les plus couramment utilisés. Cependant, ce procédé peut ne pas être suffisant pour éliminer certains colorants persistants, et peut également entraîner la formation de sous-produits nocifs comme les substances cancérigènes. En revanche, l'oxydation avancée repose sur la production du radical $\cdot\text{OH}$, un oxydant extrêmement puissant et réactif capable d'oxyder les contaminants organiques réfractaires [27]. Cette approche offre une solution plus efficace pour traiter les polluants organiques persistants, en évitant la formation de sous-produits nocifs.

I.9.3 Méthodes biologiques

Les procédés de traitement biologique des eaux usées sont une solution courante pour éliminer les polluants organiques. Ils reposent sur la capacité des micro-organismes à

dégrader les matières organiques en présence d'oxygène ou en son absence. Cependant, les colorants synthétiques utilisés dans l'industrie textile sont souvent résistants à la biodégradation [65], ce qui peut entraîner une dégradation incomplète et la formation de composés ayant une structure différente de la molécule initiale. En outre, ces techniques produisent des quantités importantes de boues biologiques qui doivent être traitées [53], ce qui peut représenter un coût supplémentaire pour les installations de traitement des eaux usées.

Références bibliographiques

- [1] Hammami. S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de doctorat. Université Paris-Est et Université Tunis El Manar. (2008).
- [2] Welham. A. The theory of dyeing (and the secret of life). *J. Soc. Dyers Colour.* 116 (2000) 140-143.
- [3] Zollinger. H. *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments.* 2nd Ed. VCH. (1991).
- [4] Lemlikchi. W. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation. Thèse de doctorat. université Mouloud Mammeri. Tizi Ouzou. (2012).
- [5] Perrin. R., Scharff. J.P. *Chimie Industrielle. Tome 2.* Edition Masson. Paris (1995).
- [6] Crepy. M.N. Dermatoses professionnelles aux colorants. DMT. fiche d'allergologie dermatologie professionnelle. INRS. 4e trimestre. (2004).
- [7] Nozet. H. *Textiles chimiques, fibres modernes.* Edition Eyroles. (1976).
- [8] Barka. N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat. Faculté des Sciences. Agadir. (2008).
- [9] Guivarche. E.Z. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée. (2004).
- [10] Bouanimba. N. Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂. Thèse de doctorat. Université Constantine 1. (2014).

- [11] Hedayatullah. M. Les colorants synthétiques. Presses universitaires de France. Paris. (1976).
- [12] Bauer. C., Jacques P., Kalt A., Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 140 (2001) 87-92.
- [13] Pagga. U., Brown. D. The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere. 15 (1986) 479-491.
- [14] Lansari. I. Élimination des colorants textiles par des sorbants naturels. Thèse de doctorat. Université Abou Bekr Belkaid. Tlemcen. (2021).
- [15] Trabelsi. H. Étude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse. Thèse de doctorat de l'université de Monastir. (2014).
- [16] Zeghache. H. Étude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux «charbon actif». Thèse de doctorat. Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi. (2019).
- [17] Amalric. L., Guillard. C., Blanc-Brude. E., Pichat. P. Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties, Water Research. 30 (1996) 1137-1142.
- [18] Chen. J.P., Wang. L. Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-b. Ed reactors. Chemosphere. 54 (2004) 397-404.
- [19] Feddal. I. Contribution à l'élimination d'un polluant organique, en milieu hydrique : bleu de méthylène (bm), sur des matériaux argileux modifiés. Thèse de doctorat. Université Djillali Liabes. Sidi Bel Abbes. (2016).
- [20] Attouti. S. Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants. Thèse Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis. Mostaganem. (2013).

[21] Barka. N., Qourzal. S., Assabbane. A., Nounah. A., Ait-Ichou. Y. Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxylapatite. *J. Environ. Scien.* 20 (10), (2008) 1268-1278.

[22] Berkane. N. Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou. (2019).

[23] Hunger. K. *Industrial dyes: chemistry, properties, applications.* John Wiley & Sons.(2007).

[24] Shore. J. *Colorants and Auxiliaries, Organic Chemistry and Application Properties.* 2nd Edition, Vol 1, Colorants, Edited by John Shore. (2002).

[25] Aliouche. S. Etude de l'élimination de deux colorants (Cristal violet et Jaune d'alizarine) par des procédés photochimiques en milieu homogène (lumière artificielle et solaire) et en milieu hétérogène (TiO₂/UV et ZnO/UV). Cas de la transformation photocatalytique du Jaune d'alizarine sur un support transformé : ZnO-Bi₂O₃/UV. Thèse de doctorat. Université des Frères Mentouri Constantine. (2017).

[26] Chung. K.T., Cerniglia. C.E. Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships. *Mutat. Res.* 277 (1992) 201-220.

[27] Bentahar. Y. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des cationiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat. Université de Nice-Sophia Antipolis. (2016).

[28] Fiala. H. Adsorption des micropolluants organiques et minéraux par certains déchets d'origine naturelle et industrielle pour le traitement des eaux usées. Thèse de doctorat. Université Mohamed Chérif Messaadia Souk Ahras. (2022).

[29] Cazeneuve. P. *Répertoire Analytique Des Matières Colorantes Artificielles.* (1893).

[30] Ripoché. N. Triphenylmethyl- Based Multitopic Two-Photon Absorbers : Synthesis and Characterization, Université Rennes. (2015).

- [31] Kadari. M. Étude de l'élimination de quelques éléments toxiques par différents extractants. Thèse de doctorat. Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbès. (2016).
- [32] Alaounia. N. Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. Mémoire de magister. Université de Annaba. (2009).
- [33] Greene. J.C., Baughman. G.L. Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, *Text. Chem. Color.* 28 (1996) 23-30.
- [34] Little. L.W., Chillingworth. M.A. In Reports on selected dyes and their effect, Editor : American Dye Manufacturers Institute. New York. (1974).
- [35] Clarke. A.E., Anliker. R. Organic dyes and pigments, in *The handbook of environmental chemistry*, Hutzinger. Ed, Springer-Verlag: Berlin. (1980).
- [36] Specht. K., Platzek. T. Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, *Deut. Lebensm.-Rundsch.* 91 (1995) 352-359.
- [37] Brown. M.A., DeVito S.C. Predicting azo dye toxicity, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 23 (1993) 249-324.
- [38] Chung. K.T., Fluk. G.E., Andrews. A.E. Mutagenicity testing of some commonly used dyes, *Appl. Environ. Microbio.* 42 (1981) 641-648.
- [39] Reid. T.M., Morton. K.C., Wang. C.Y., King. C.M. Mutagenicity of azo dyes following metabolism by different reductive/oxidative systems, *Environ. Mutagenicity* 6 (1984) 705-717.
- [40] Rosenkranz. H.S., Klopman. G. Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes, *Mutagenesis* 5 (1990) (2) 137-146.
- [41] Cartwright. R.A. Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds, *Environ. Health Persp.* (1983) 4913- 4919.

- [42] Jung. R., Steinle. D., Anliker. R. A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids, *Food Chem. Toxicol.* 30 (1992) 635-660.
- [43] Combes. R.D., Haveland-Smith. R.B. A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research. Reviews in genetic toxicology.* 98 (1982) 101-243.
- [44] Cho. B.P., Yang. T., Blankenship. L.R. et al. Synthesis and characterization of Ndemethylated metabolites of malachite green and leucomalachite green. *Chem. Res. Toxicol.* 16 (2003) 285-294.
- [45] Fernandes. C., Lalitha. V.S., Rao. K.V.K. Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neo-plastic lesions induced by N-nitrosodiethylamine in rats. *Carcinogenesis.* 12 (1991) 839-845.
- [46] Chun. H., Yizhong. W., Hongxiao. T. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis, *Chemosphere.* 41 (2000) 1205-1209.
- [47] Mollah. A.H., Robinson. C.W. Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon-I. Isotherms, *Water Research,* 30 (1996) 2901-2906.
- [48] Bouzaida. I., Ferronato. C., Chovelon. J.M., Rammah. M.E., Hermann. J.M., Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 168 (2004) 23-30.
- [49] Yoshida. H., Okamoto. A., Kataoka. T. Adsorption of Basic Dye on Strongly Chelating Polymer Batch, *Journal of Chemical Engineering Science* 48 (1993) 2267-2272.
- [50] Venkat. S.M., Indra. D.M., Vimal. C.S. Use of Bagasse Fly Ash as an Adsorbent for the Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution. *Dyes Pigments.* 73 (2007) 269-278.

- [51] Abidi. N. Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers : influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants. Université de Strasbourg. Université de Carthage. Tunis. (2015).
- [52] Décret n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 Avril (2006) définissant les valeurs limites des rejets industriels. Journal officiel de la république algérienne N° 26.
- [53] Zamouche. M. Étude et caractérisation de certains matériaux comme adsorbants. Thèse de doctorat. Université de Constantine 3. (2016).
- [54] Barclay. S., Buckley. C. Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group. Water Research Commission. University of Natal Durban, for the South African (2000).
- [55] Kurbus.T., Slokar. Y.M., Le Marechal.A.M. The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. *Dyes Pigments*, 54 (2002) 67-78.
- [56] Van der Bruggen. B., Lejon. L., Vandecasteele. C. Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environmental science & technology*. 37 (2003) 3733-3738.
- [57] Petrova. S., Stoychev. P.A. Ultrafiltration purification of waters contaminated with bifunctional reactive dyes. *Desalination*. 154 (2003) 247-252.
- [58] Akbari. A., Desclaux. S., Remigy. JC., Aptel. P. Treatment of textile dye effluents using a new photografted nanofiltration membrane. *Desalination*. 149 (2002) 101-107.
- [59] Calabro. V., Pantano. G., Kang. M., Molinari. R., Drioli. E., Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis. *Desalination*. 78 (1990) 257-277.
- [60] Kannan. N., Sundaram. M.M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study, *Dyes and pigments*. 51 (2001) 25-40.

- [61] Wang. L. Application of activated carbon derived from 'waste'bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Management*. 102 (2012) 79-87.
- [62] Beker. U., Ganbold. B., Dertli. H., Gülbayir. D.D. Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH, *Energy Conversion and Management*. 51 (2010) 235-240.
- [63] Hameed. B., Salman. J., Ahmad. A. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones, *Journal of hazardous materials*. 163 (2009) 121-126.
- [64] Castañeda-Díaz. J., Pavón-Silva. T. Gutiérrez-Segura. E., Colín-Cruz. A. Electrocoagulation-Adsorption to remove anionic and cationic dyes from aqueous solution by PV-Energy, *Journal of Chemistry*. (2017).
- [65] Kebiche. O. Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex de Ain. Djasser. *Mémoire de Magistère, Université Mentouri Constantine*, (1996).

II Métaux lourds

II.1 Définition

Selon Kadari [1], les métaux lourds sont un groupe d'éléments très variés qui peuvent se présenter sous différentes formes de composés. Leur manière d'agir et les risques qui y sont liés varient considérablement en fonction des conditions environnementales [2]. Certains métaux sont nécessaires pour la nutrition, tandis que d'autres sont connus pour leur nocivité [3]. La présence des métaux lourds dans le sol est un phénomène naturel [4], étant des éléments chimiques de masse volumique supérieure à 5 g/cm³ [5]. Ils se distinguent par leur capacité à conduire efficacement l'électricité et la chaleur, tout en exhibant des caractéristiques de dureté et de malléabilité. L'homme a exploité les métaux, depuis l'Antiquité, pour créer des alliages en les associant aisément à d'autres éléments [6].

En milieu aquatique, un métal est apte à établir des liaisons métalliques et de céder des électrons pour former des cations, habituellement présents à l'état de traces [7].

En chimie, les métaux lourds sont généralement caractérisés en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. En science du sol, on utilise le terme "éléments trace métalliques" pour désigner des composés minéraux présents en très faible concentration [8]. En toxicologie, les métaux à caractère cumulatif sont des métaux qui s'accumulent souvent dans les tissus biologiques et qui sont hautement toxiques pour les organismes vivants. En agronomie sont considérés comme des oligo-éléments indispensables à certains organismes [9]. La flore et la faune marines peuvent absorber les métaux lourds présents dans l'eau et les sédiments, entraînant à une accumulation de ces substances au sein de leurs tissus. Or cette accumulation peut atteindre des niveaux préoccupants pour les consommateurs de produits marins [10].

II.2 Sources et contamination

Les métaux lourds sont des polluants répandus dans les écosystèmes aquatiques, qu'ils soient d'origine naturelle ou liés aux activités humaines.

II.2.1 Sources naturelles

Certains métaux lourds se trouvent naturellement dans tous les éléments de notre environnement, tels que l'air, l'eau et les sols. Ils se présentent sous forme minérale (dans les

roches). Les minéraux peu altérables, comme les oxydes métalliques et les silicates, sont plus susceptibles de perdurer dans le milieu naturel et de s'accumuler dans les sols et les sédiments en raison de l'érosion. En revanche, les minéraux plus sensibles à l'altération, tels que les sulfures et les carbonates, sont plus susceptibles d'être décomposés chimiquement et de disparaître au fil du temps. Une partie de métaux persistants sera dissoute dans l'eau, et la partie, sous forme de particules, sera piégée dans les argiles et les sédiments. Ces métaux lourds deviennent des contaminants potentiels lorsqu'ils sont exploités ou utilisés dans l'industrie minière, lorsqu'ils sont prélevés dans les nappes phréatiques ou lorsqu'ils sont libérés lors d'éruptions volcaniques [11 12].

II.2.2 Sources anthropiques

Au cours des dernières décennies, il y a eu un développement significatif dans les secteurs urbains, industriels et agricoles à travers le monde. Cependant, les activités dans ces domaines ont également entraîné une augmentation considérable des métaux traces présents dans les sédiments. Selon les estimations actuelles, il y aurait environ 22 000 tonnes de cadmium, 939 000 tonnes de cuivre, 783 000 tonnes de plomb et 1 350 000 tonnes de zinc provenant de ces rejets [13 14]. Parmi les plus importantes sources anthropogène responsables de ces concentrations élevées de métaux on peut citer; Les activités minières et industrielles, les rejets domestiques et les eaux de ruissellement urbain, le lessivage des décharges et des résidus solides, les pratiques agricoles, notamment l'utilisation de pesticides contenant des métaux, les émissions atmosphériques issues de la combustion des énergies fossiles et des activités pétrochimiques [11].

II.3 Toxicité des métaux lourds

des quantités notables de métaux lourds sont extraites chaque année du sol. et se répandent dans l'environnement [15]. La circulation croissante de ces métaux toxiques à travers les sols, l'eau et l'air, ainsi que leur inévitable incorporation dans la chaîne alimentaire humaine, posent un problème majeur en termes de risques sanitaires pour les générations futures. Les métaux lourds présentent un risque pour la santé humaine en raison de leur capacité à contaminer l'eau, l'air, les aliments et les sols. La gravité de ce risque dépend de multiples facteurs tels que leur concentration, leur capacité à être absorbés par les organismes vivants et

les conditions du milieu. Certains métaux comme le manganèse, le zinc, le cuivre, et le fer sont nécessaires à la croissance des organismes vivants. Toutefois, si ces organismes sont soumis à des taux de concentration supérieurs à leurs besoins, il est possible de s'attendre à ce que ces métaux aient des effets toxiques. Les métaux tels que Pb, Hg et Cd, qui ne sont pas essentiels aux activités métaboliques, présentent des propriétés toxiques [1].

II.4 Chrome

Le chrome a été découvert à la fin du XVIIe siècle dans l'Oural, plus précisément dans un minerai de plomb rouge à Berezovsky par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin. Sa nomination découle de ses couleurs éclatantes qui se manifestent dans certains de ses composés (khrôma signifiant couleur en grec). Au début du XIXe siècle, le chrome fut intégré dans les techniques de coloration aux bicarbonates, élaborées par Alphonse Louis Poitevin, pour la photographie. Actuellement, le chrome est largement utilisé dans de nombreuses applications industrielles, ce qui entraîne la production massive de déchets chromés, potentiellement dangereux pour l'environnement. Bien que le chrome soit un élément indispensable pour l'organisme humain lorsqu'il est présent en très faible dose, une exposition fréquente et irrégulière à ses composés peut avoir des effets néfastes [17].

II.4.1 Propriétés du chrome

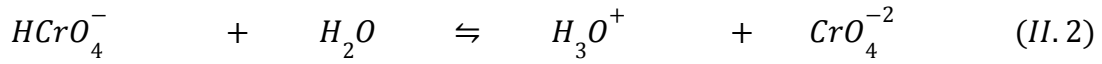
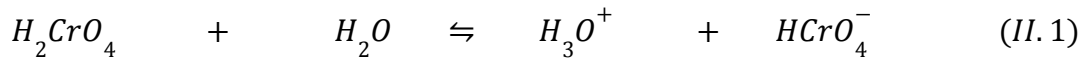
Le chrome, un élément métallique captivant, se distingue par son symbole Cr, son numéro atomique 24 et sa masse atomique de 51,996 u.m.a. En tant que membre éminent du groupe 6 du tableau périodique, il incarne la robustesse et l'éclat d'un métal de transition, arborant une teinte grise évoquant l'acier précieux. Sa nature résiliente face à la corrosion et à l'altération en fait un substitut de choix au fer, grâce à la similitude de leurs rayons ioniques. Le chrome, bien connu pour sa contribution aux teintes émeraude et rubis dans les minéraux [18], dévoile un caractère unique en formant des liaisons covalentes malgré son statut de métal. Sa température de fusion élevée à 1875 °C souligne sa robustesse [17]. Présentant une diversité de formes chimiques, du chrome métallique au chrome anionique, seules les formes trivalente et hexavalente demeurent stables dans les conditions environnementales courantes, révélant ainsi la complexité et la polyvalence de cet élément fascinant [19 20].

II.4.1.1 Chrome trivalent, Cr(III)

Le chrome trivalent, Cr(III), se distingue par sa stabilité remarquable parmi les différents états d'oxydation du chrome. Bien que moins réactif que le chrome hexavalent, le Cr(III) présente néanmoins une chimie complexe, formant aisément une multitude de composés avec une grande variété de ligands, organiques ou inorganiques. Dans des conditions environnementales normales, telles que dans les eaux naturelles, le chrome trivalent existe principalement sous forme d'ions Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Ces espèces ioniques confèrent une teinte verte caractéristique aux solutions qui les contiennent. Parmi ces formes, le $\text{Cr}(\text{OH})_3$ solide est le plus répandu aux pH naturels, en raison de sa très faible solubilité. La spéciation du chrome, qu'il soit à l'état d'oxydation (III) ou (VI), dépend de plusieurs facteurs clés, notamment leurs concentrations, le pH et de la présence de ligands potentiels. Dans des milieux très acides, le chrome trivalent adopte une forme cationique, permettant ainsi de se fixer sur les sites échangeurs de cations [21].

II.4.1.2 Chrome hexavalent, Cr(VI)

Le chrome hexavalent se manifeste en tant qu'agent oxydant extrêmement puissant, se présentant sous la forme d'oxyanions hautement solubles dans le milieu aqueux. La dynamique du chrome devient complexe en solution aqueuse, du fait de l'équilibre instauré entre le chromate CrO_4^{2-} , une forme basique, et diverses formes acides [22]. Le chrome hexavalent peut subir une réduction aisée, en présence de composés réducteurs soufrés ou de matière organique telle que les acides humiques et fulviques, particulièrement en cas de faible teneur en oxygène. Le processus de réduction peut aussi être déclenché de manière photochimique ou biologique [21 23 24]. La prédominance de chrome (VI) dans les eaux polluées au chrome conduit souvent la chimie de l'environnement à se concentrer sur l'étude de cet ion plutôt que sur l'ion dichromate. Dans les eaux naturelles, le chrome est principalement présent sous forme d'acide chromique H_2CrO_4 , se dissociant en ions HCrO_4^- et CrO_4^{2-} selon les équations suivantes [17].



La répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH, à une température de 25°C est représentée dans la La figure II-1.

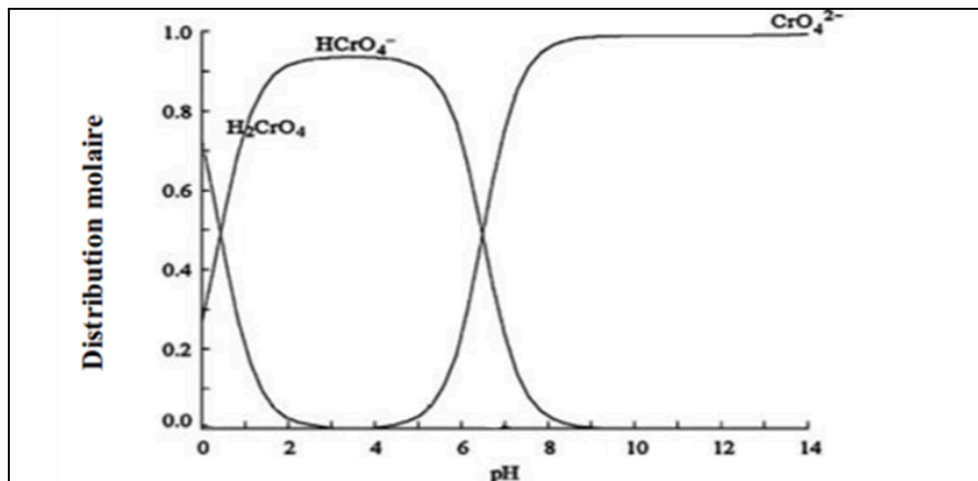


Figure II.1: Répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH à 25°C.

Le diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques relatif à la concentration en fonction du pH, est donné par la figure II-2.

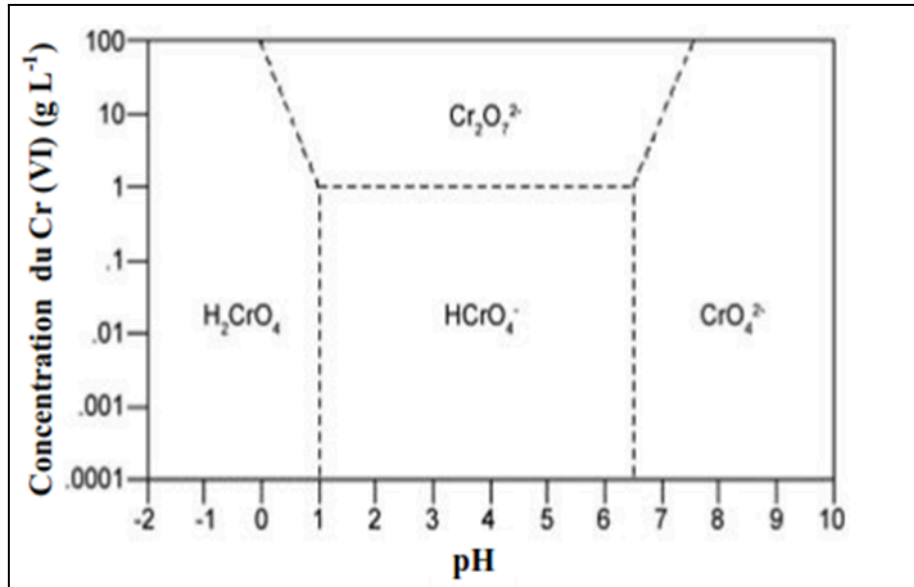


Figure II.2 : Diagramme de la répartition des espèces chromiques relatif à la concentration du chrome en fonction du pH.

II.4.2 Source du chrome dans l'environnement

II.4.2.1 Sources naturelles

Le chrome se trouve naturellement en quantités minimales dans toutes sortes de roches et de sols, se propageant dans l'atmosphère par le biais de particules en suspension et dans les cours d'eau par le ruissellement, l'érosion et l'altération des sols. Les émissions de chrome dans l'écosystème se dirigent principalement vers les écosystèmes aquatiques. Le chrome hexavalent est reconnu comme la forme la plus mobile du chrome dans les écosystèmes terrestres et aquatiques, tandis que le chrome trivalent demeure généralement localisé en raison de sa faible solubilité et de son affinité pour se fixer dans les conditions de pH typiques des sols et des eaux naturelles. Les concentrations de chrome dans les rivières et les lacs oscillent généralement entre 0,5 et 100 nmol/L, tandis que dans les environnements marins, elles se situent entre 0,1 et 16 nmol/L. En ce qui concerne le chrome IV, les concentrations dans les eaux marines varient de 0,09 à 0,12 µg/L [25].

II.4.2.2 Sources anthropiques

Les sources les plus courantes de contamination au chrome sont les émissions industrielles et les rejets des stations d'épuration. Ces apports anthropiques sont responsables de la présence constante de chrome et de ses composés dans l'environnement. En effet, le chrome est constamment détecté dans les entrées et sorties des stations d'épuration (STEP). Cependant, il n'est détecté que dans moins de 10 % des cas dans les STEP équipées d'un traitement tertiaire, ce qui indique qu'il est majoritairement éliminé vers les boues de ces stations. Dans les sols agricoles, l'utilisation d'engrais minéraux est responsable de 42 % des rejets de chrome. Les engrais phosphatés contiennent naturellement des impuretés telles que le cadmium et le chrome, provenant des matières premières utilisées pour les produire, à savoir les phosphates. Les déjections animales représentent environ 37 % des sources de chrome présentes dans les sols agricoles. tandis que les amendements calciques et magnésiens représentent seulement 5% [25].

II.4.3 Utilisation du chrome

Le chrome, métal aux propriétés exceptionnelles de solidité, de dureté et de résistance à la corrosion, est un élément indispensable dans diverses industries. Ses composés, des sels trivalents aux sels hexavalents, trouvent une large gamme d'applications, allant de la tannerie à la céramique en passant par la peinture et l'industrie papetière. Utilisé pour la finition des métaux, le chrome en forme hexavalente est employé pour la production de pigments, tandis que sa forme trivalente est essentielle pour le contrôle de la corrosion. Dans l'industrie métallurgique, le chrome est largement utilisé pour la fabrication d'alliages de fer-chrome, tels que l'acier inoxydable et les alliages de fonte, démontrant ainsi sa polyvalence technique. De plus, le chrome est également employé dans des applications spécifiques telles que le revêtement intérieur de fournaies, la fabrication de briques réfractaires et de produits moulés, soulignant son rôle crucial dans des procédés industriels variés. En somme, le chrome, par sa versatilité et ses propriétés uniques, demeure un élément clé pour de nombreuses industries, garantissant sa place essentielle dans des applications allant de la chimie à la métallurgie [17 26-29].

II.4.4 Toxicité du chrome

Le chrome, métal omniprésent dans notre environnement, présente une dualité complexe en termes de toxicité. Sous sa forme trivalente, le chrome III, essentiel à la vie, est bénéfique pour l'organisme, régulant l'utilisation de l'énergie des sucres et des graisses, présent naturellement dans de nombreux aliments, le chrome III ne représente aucun danger pour la santé. En revanche son homologue, le chrome VI ou chrome hexavalent, est la forme toxique du chrome, présent dans l'air, l'eau et plusieurs produits en cuir, il peut avoir des conséquences graves sur la santé en cas d'ingestion ou d'inhalation. Des irritations nasales, des saignements voire des ulcères, des dommages au foie, aux reins, voire un risque accru de cancer des poumons peuvent résulter d'une exposition au chrome VI, en particulier pour les travailleurs de l'industrie de l'acier et du textile ainsi que pour les fumeurs. Bien qu'il n'ait généralement pas d'effet sur les noyaux cellulaires isolés de l'ADN purifié, il peut causer divers effets génétiques dans les cellules intactes des mammifères in vivo [22]. Pour les plantes, le chrome ne semble pas être essentiel. Sa toxicité est rare dans les systèmes naturels. Il existe des plantes qui peuvent pousser dans des zones fortement contaminées par le chrome. Certains auteurs affirment que le chrome n'est pas absorbé par les plantes, ou qu'il est seulement absorbé par les racines sans se propager aux autres parties de la plante [21 30].

II.4.5 Procédés d'élimination du chrome

Parmi les méthodes employées pour éliminer et récupérer le chrome, on peut citer [17] ;

- Les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nanofiltration, ultrafiltration).
- Les procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexation, extraction par solvant).
- Les procédés biologiques (bio-réduction, bio-remédiation).
- Les procédés d'adsorption (échange d'ions, résine spécifique).

La plupart de ces méthodes de traitement sont onéreuses, en particulier lorsqu'elles sont utilisées pour traiter les effluents à haut débit. Par conséquent, l'adsorption sur des supports biologiques peut être un processus de dépollution fiable surtout que ces derniers sont assez disponibles et bon marché [19].

II.4.6 Norme et législation

Conformément à la réglementation en vigueur, régie par le décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006, toute installation industrielle à l'origine de rejets d'effluents liquides se doit de respecter des normes strictes. Pour ce faire, ces dernières doivent être équipées d'un système de traitement approprié, permettant ainsi de limiter la charge polluante rejetée dans l'environnement. Ce cadre réglementaire vise à encadrer les pratiques industrielles et à préserver les milieux récepteurs des effets néfastes d'une pollution excessive par les effluents liquides [31].

Références bibliographiques

- [1] Kadari. M. Étude de l'élimination de quelques éléments toxiques par différents extractants. Thèse de doctorat. Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbès. (2016).
- [2] Murray. C. Impact environnementaux et mesures d'atténuation reliés à l'exploration et à l'exploitation des mines d'uranium. Centre universitaire de formation en environnement et développement durable. (2014).
- [3] Huynh. T.M.D. Impact des métaux lourds sur les interactions plante/ver de terre/microflore tellurique. Thèse de doctorat. Université Paris Est. (2009).
- [4] Denis Baize. Teneurs totales en métaux lourds dans les sols français. Courrier de l'Environnement de l'INRA n°22.
- [5] Arris. S. Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales. Thèse de doctorat. Université Frères Mentouri. Constantine. (2008).
- [6] Nakib. L. Mise au point d'une technique d'extraction des éléments traces métalliques dans les produits de la mer et leurs dosages par spectrophotométrie d'absorption atomique. Université Frères Mentouri. Mémoire de Magister. Constantine. (2010).
- [7] Lacoue-Labarthe. T. Incorporation des métaux dans les œufs de la seiche commune *Sepia officinalis* et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires. Thèse de doctorat. Université La Rochelle. (2007).
- [8] Empain. A. Estimation de la pollution par métaux lourds dans la somme par l'analyse des bryophytes aquatiques. Aspirant du FNRS. Université de Liège. (2008).
- [9] Kadem. D. Évaluation et comportement des métaux lourds (Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique. (El-Hadjar – Annaba – Est Algérien). Influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux. Université de Constantine. (2005).

- [10] Teghezout. F. Impact environnemental des rejets d'eau le long du littoral occidental Algérien. Mémoire de magister Université d'Oran. (2015).
- [11] Benalioua. B. Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photocatalyse. Thèse de doctorat. Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem. (2015).
- [12] Miquel. G. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport N°261 Sénat. (2001).
- [13] Benkaddour. B. Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Chélif (Algérie). Thèse de doctorat. Université de Perpignan et Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem. (2018).
- [14] Singh. O., Labana S., Pandey. G. et al. Phytoremediation: an overview of metallic ion decontamination from soil. *Appl Microbiol Biotechnol.* 61 (2003) 405–412.
- [15] Leygonie. R. Les métaux lourds dans l'air : Sources, émissions, mesure, effets. *Pollution atmosphérique.* (1993).
- [16] Calamari. D., Naeve. H. Vers un aménagement du milieu aquatique. *Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain. Document Technique du CPCA. N° 25. Rome.* (1994).
- [17] Marzouk Trifi. I. Étude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat. Université Paris-Est. Université de Tunis El-Manar. (2012).
- [18] Alloway B.J. *Heavy metals in soils. Second edition. Blackis Academic and Professional, London,* 368 (1995).
- [19] Fiala. H. Adsorption des micropolluants organiques et minéraux par certains déchets d'origine naturelle et industrielle pour le traitement des eaux usées. Thèse de doctorat. Université Mohamed Chérif Messaadia Souk Ahras. (2022).

- [20] Fendorf. S.E. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, 67 (1995) 55–71.
- [21] Nouredine. N. Contribution à La réduction du Cr(VI) par voie biologique. Effet de L'azote et du carbone. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf. Oran. (2017).
- [22] Marzougui. Z. Élaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption. Thèse de doctorat. Université de Lyon et Université de Sfax. (2016).
- [23] Kleber. R.J., Helz. G.R. Indirect photoreduction of aqueous chromium (VI). *Environ. Sci. and Technol.* 26 (1992) 307-312.
- [24] Hug. S.L., Laubscher. H.U., James. B.R. Iron (III) catalyzed photochemical reduction of chromium (VI) by oxalate and citrate in aqueous solutions. *Enviro. Sc. and Technol.* 31 (1997) 160-170.
- [25] INERIS. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. Chrome. Synthèse spécifique au secteur d'activité Agroalimentaire. Environnement Industrie. (2013).
- [26] USEPA, (U.S. Environmental Protection Agency). Health assessment document for chromium. Rapport final. EPA-600/8-83-104F. Environmental Criteria and Assessment Office, US Environmental Protection Agency, Washington, DC. (1984).
- [27] Gode. F., Pehlivan. E. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins. *J of Hazard. Mater.* 119 (2005) 175–182.
- [28] Langård. S., Biological and environmental aspects of chromium. *J of Elsevier Biomedical Press, Amsterdam.* 5 (1982) 171-208.
- [29] Nriagu. J.O, Nieboer. E. Chromium in the Natural and Human Environments. éd. John Wiley and Sons, Toront. (1988).
- [30] Losi. M.E., Amrhein. C., Frankenberger. W.T. Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chromate-contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils. *J. Enviro. Gual.* 23 (1994) 1141-1150.

[31] Décret n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 Avril (2006) définissant les valeurs limites des rejets industriels. Journal officiel de la république algérienne N° 26.

III Adsorption et bio-adsorbant

III.1 Définition

L'adsorption est un processus où des molécules d'un fluide, qu'il soit sous forme de gaz ou de liquide, appelé adsorbat se lient à la surface d'un solide connu sous le nom d'adsorbant. Cette interaction se produit au niveau des surfaces externes et internes du solide, formées par un réseau complexe de pores et de cavités à l'intérieur de l'adsorbant. L'adsorption est un phénomène exothermique qui libère de la chaleur, ce qui peut entraîner l'échauffement du solide. Il est crucial de distinguer l'adsorption de l'absorption, car l'adsorption se limite à la surface du solide, tandis que l'absorption impliquerait la pénétration du fluide à l'intérieur du solide [1 2].

III.2 Type d'adsorption

Lorsqu'une molécule ou un atome s'approche d'une surface, il est soumis à une attraction qui peut entraîner la formation d'une liaison de deux manières différentes: soit par une interaction physique, soit par une interaction chimique [3].

III.2.1 Adsorption physique

L'adsorption physique, connue également sous le nom de physisorption, repose sur des interactions faibles telles que les forces de Van der Waals et les forces issues des interactions électrostatiques de polarisation. Ce processus se caractérise par la formation de multicouches des molécules adsorbées, avec des chaleurs d'adsorption généralement inférieures à 40 Kcal/mol [4-7]. Les interactions impliquées non spécifiques et réversibles, permettant une désorption totale. L'adsorption physique se déroule rapidement et est principalement limitée par les phénomènes de diffusion, sans altérer les propriétés des molécules adsorbées [8]

III.2.2 Adsorption chimique

La chimisorption se caractérise par sa chaleur d'adsorption élevée, variant entre 40 et 200 kcal/mol, résultant de la formation de liaisons chimiques fortes entre les molécules adsorbées et la surface du substrat. Cette proximité rapprochée, due à la création de liaisons covalentes,

influence significativement les propriétés des espèces chimiques fixées. La chimisorption est un processus irréversible et spécifique, où seules certaines molécules peuvent se fixer sur une surface donnée en fonction de leur structure et réactivité [8-10].

III.3 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption est un phénomène fascinant qui se déroule en plusieurs étapes, chacune jouant un rôle essentiel dans la capture des molécules par un adsorbant solide. Tout commence par la diffusion des molécules de la phase liquide externe vers la surface de l'adsorbant, où elles interagissent avec le film liquide entourant les grains (diffusion extra-granulaires). Une fois franchie cette barrière, les molécules pénètrent dans la structure poreuse de l'adsorbant, guidées par un transfert intra-granulaire qui les mène jusqu'aux sites actifs. C'est là que se produit l'adsorption, lorsque les molécules entrent en contact avec ces sites et s'y fixent, devenant alors immobiles. Chaque étape est cruciale, comme les maillons d'une chaîne, pour permettre à l'adsorbant de capturer efficacement les molécules organiques ou inorganiques présentes dans la phase liquide. La figure III.1 illustre de manière éloquentes ces différents domaines d'interaction entre le solide et le soluté, offrant une représentation visuelle de ce processus complexe et fascinant [11 12].

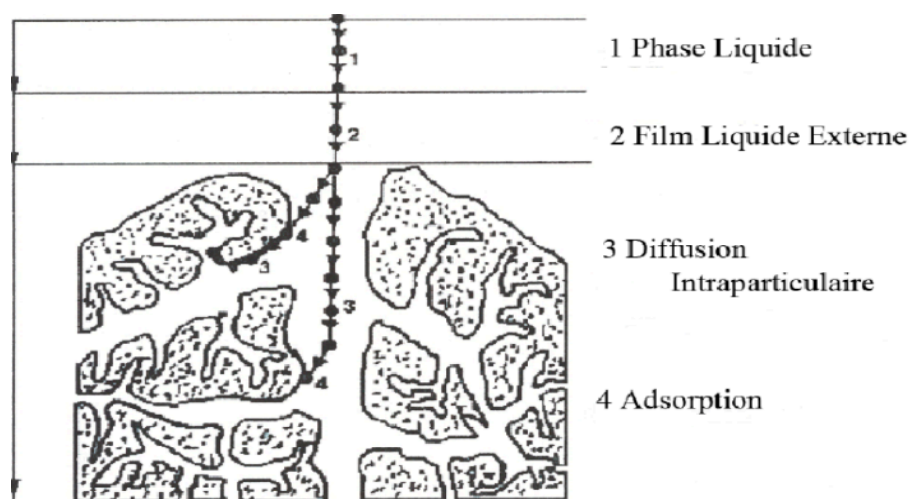


Figure III.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [11 12].

III.4 Facteur influençant l'équilibre d'adsorption

Plusieurs facteurs affectent l'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat.

III.4.1 Nature de l'adsorbant

Les adsorbants polaires et non polaires sont deux catégories distinctes de matériaux qui diffèrent par leur capacité à interagir avec des molécules polaires et apolaires. Les adsorbants polaires possèdent des surfaces chargées ou des groupes fonctionnels polaires, ce qui les rend efficaces pour adsorber des composés polaires. En revanche, les adsorbants non polaires ont des surfaces non chargées et hydrophobes, ce qui leur permet de capturer des molécules non polaires [13].

III.4.2 Influence de l'adsorbat

Afin d'optimiser le processus d'adsorption, il est essentiel que l'adsorbant et l'adsorbat présentent une certaine affinité. Généralement, les solides de nature polaire favorisent l'adsorption d'autres espèces polaires. À l'inverse, les solides apolaires manifestent une préférence pour les substances non polaires, et leur affinité pour le substrat s'accroît à mesure que la masse moléculaire de l'adsorbat augmente [14].

III.4.3 Dimension des pores

La dimension des pores joue un rôle crucial dans le phénomène d'adsorption en influençant l'accessibilité, la sélectivité, la diffusion, la capacité d'adsorption et la stabilité des adsorbants. Les micropores offrent une grande surface spécifique pour les petites molécules, tandis que les mésopores permettent une diffusion plus rapide et sont adaptés aux molécules de taille moyenne. Les macropores facilitent le transport des molécules vers les micropores et mésopores, améliorant ainsi l'accessibilité globale [15].

III.4.4 Surface spécifique

La surface spécifique de l'adsorbant est cruciale dans le phénomène d'adsorption, car elle détermine la quantité de sites actifs disponibles pour retenir les molécules d'adsorbat. Une surface spécifique élevée améliore la capacité et l'efficacité d'adsorption, facilite les interactions moléculaires et optimise la distribution des sites actifs. Cela permet d'atteindre l'équilibre d'adsorption plus rapidement, car les molécules trouvent plus facilement des sites où se fixer [16].

III.4.5 Influence de la température

La température affecte de manière significative la capacité, la cinétique, la désorption et la sélectivité du processus d'adsorption. En adsorption physique, une température plus élevée tend à réduire l'efficacité en augmentant l'énergie cinétique des molécules, tandis qu'en adsorption chimique, elle peut favoriser la formation de liaisons chimiques jusqu'à un certain point. L'augmentation de la température accélère généralement la cinétique d'adsorption et facilite la désorption [17].

III.4.6 Influence du pH

Le pH a une influence déterminante sur l'équilibre d'adsorption, car il affecte à la fois la surface de l'adsorbant et les propriétés des molécules d'adsorbat. À différents pH, les groupes fonctionnels présents sur la surface de l'adsorbant peuvent se protoner ou se déprotoner, modifiant ainsi leur charge et leur capacité à interagir avec les molécules adsorbées. De même, les molécules d'adsorbat peuvent changer de forme ou de charge en fonction du pH, ce qui peut augmenter ou diminuer leur affinité pour l'adsorbant [18].

III.5 Etude de l'adsorption en mode statique

Dans le cadre des expériences en laboratoire, l'approche statique est généralement privilégiée car elle est plus simple à réaliser. Elle implique d'agiter, pendant une durée prédéfinie, une quantité fixe d'adsorbant avec une solution de volume connu contenant des contaminants dont la concentration est connue.

Cette méthode est employée lors des tests d'adsorption pour évaluer l'influence des conditions opératoires sur l'efficacité des matériaux adsorbants. En faisant varier des paramètres clés tels que la concentration initiale du polluant, la température, le pH ou encore la vitesse d'agitation. Cette approche permet également de modéliser les cinétiques et les équilibres d'adsorption. et déterminer les paramètres thermodynamiques. La quantité adsorbée à un instant t , est donnée par l'équation suivante;

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{m} \quad (III. 1)$$

q_t : Quantité (mg/g) adsorbée à l'instant t (min).

V : volume de la solution (L).

m : masse d'adsorbant (g).

C_o : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

C_t : Concentration résiduelle à l'instant t de la solution (mg/L).

Le rendement d'adsorption calculé par l'équation suivante :

$$R\% = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} 100 \quad (III. 2)$$

III.6 Cinétique d'adsorption en phase liquide

La cinétique d'adsorption permet de calculer le temps requis pour que l'équilibre entre le soluté et l'adsorbant soit atteint, offrant ainsi un aperçu précieux des mécanismes régissant l'adsorption et le mode de transfert entre la phase liquide et la phase solide. Afin de décrire finement ces processus complexes, de nombreux modèles cinétiques ont été développés, s'appuyant sur des hypothèses et des équations spécifiques [19]. Parmi les plus utilisés dans la littérature, les modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre permettent d'évaluer la cinétique d'adsorption et de caractériser la nature des interactions à l'interface solide-liquide.

III.6.1 Modèle du pseudo-premier ordre

Selon le modèle cinétique du pseudo premier ordre, la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la quantité adsorbée à cet instant. Cette relation est exprimée par la loi de vitesse de Lagergren [20].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (III. 3)$$

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

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

K_1 : constante de vitesse du premier ordre en (min^{-1}).

t : Temps de contact en (min).

Après intégration, l'équation s'écrit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (III. 4)$$

La linéarité du tracé du logarithme népérien de $(q_e - q_t)$ en fonction du temps constitue un critère robuste pour juger l'applicabilité du modèle du pseudo-premier ordre à un système donné. La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite permettent de calculer respectivement la constante de vitesse K_1 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e [21 22].

III.6.2 Modèle du pseudo-second ordre

Selon ce modèle, la capacité d'adsorption est directement liée au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. La loi de vitesse est exprimée par la relation suivante [23] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (III. 5)$$

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

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

K_2 : constante de vitesse de second ordre exprimée en (g/mg.mn).

t : Temps de contact en (min).

L'intégration de l'équation s écrit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (III. 6)$$

q_e et K_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de l'ordonnée à l'origine de $t/q_t = f(t)$ [21 23].

III.7 Isothermes d'adsorption en phase liquide

Les isothermes, représentés sous forme de courbes, mettent en lumière la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse et la concentration du soluté en solution. Ces données, obtenues expérimentalement dans des conditions de température constantes, permettent d'explorer de manière détaillée les mécanismes d'adsorption et d'approfondir notre compréhension des interactions moléculaires à l'œuvre dans ces systèmes complexes [3].

III.7.1 Classification d'isothermes d'adsorption

Les modèles d'adsorption proposés par Gilles et al [24 25] incluent quatre types spécifiques qui sont maintenant largement reconnus comme les principales formes d'isothermes généralement observées [26]. Les conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant peuvent être déduites à partir du type d'isotherme obtenu. Parmi les aspects cruciaux à considérer figurent, leur forme, la présence éventuelle de paliers sur ces courbes, la nature de l'adsorption (mono ou polymoléculaire) et l'orientation des molécules adsorbées [27]. Ces caractéristiques sont illustrées par quatre types spécifiques, identifiées par S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (Partition Constante), comme présenté dans la Figure III.2.

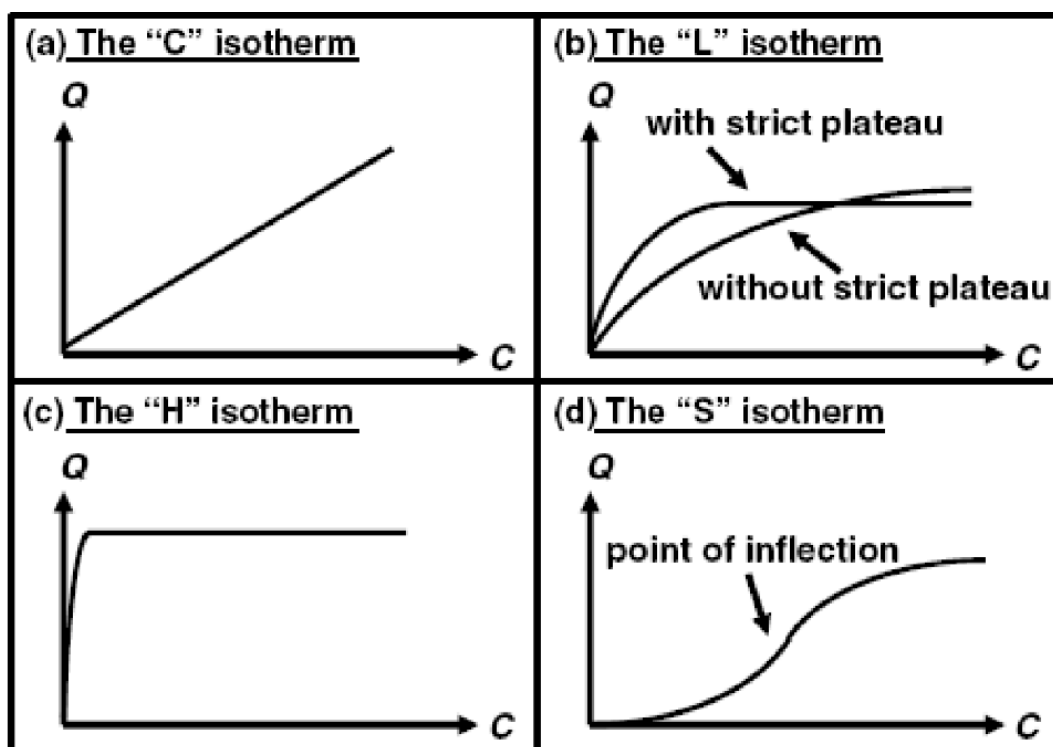


Figure III.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [24 25].

Il est fréquent d'observer les formes distinctes L et H, lorsque des composés organiques aqueux sont adsorbés sur des charbons actifs.

III.7.1.1 Isothermes de type H

Cette configuration se démarque des autres du fait que le soluté peut parfois manifester une affinité tellement élevée pour le solide que la pente initiale devient indiscernable de l'infini [26].

III.7.1.2 Isothermes de type L

Lorsque la quantité de soluté dans la solution augmente, la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant diminue, ce qui est illustré par une courbe concave caractéristique de la saturation progressive de l'adsorbant [26].

III.7.1.3 Isothermes de type S

Le point d'inflexion de la courbe indique la présence d'au moins deux mécanismes opposés. Un exemple courant de ce phénomène est observé avec les composés organiques non polaires. Ces composés ont une faible affinité pour les argiles, mais une fois qu'une surface d'argile est recouverte par ces composés, ils facilitent l'adsorption d'autres molécules organiques. On appelle ce phénomène l'adsorption coopérative [26].

III.7.1.4 Isothermes de type C

Ces isothermes se distinguent par leur allure linéaire, traversant l'origine du graphique, ce qui traduit une relation constante entre les concentrations en solution et celles adsorbées. Ce phénomène est régi par le coefficient de distribution K_d , exprimé en $L\ kg^{-1}$. Ces courbes s'appliquent aux molécules flexibles qui peuvent pénétrer profondément dans les pores [26].

III.7.2 Modélisations des isothermes d'adsorption

Le modèle de Langmuir et celui de Freundlich sont deux modèles mathématiques largement adoptés pour décrire les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ces deux modèles offrent généralement une représentation fiable des isothermes d'adsorption.

III.7.2.1 Modèle de Langmuir

Le modèle proposé par Langmuir [28] sert couramment à modéliser les processus d'adsorption dans un milieu aqueux. Ce modèle postule que le nombre de sites d'adsorption sur la surface du matériau demeure constant, chaque site ayant la capacité d'adsorber une seule particule. De surcroît, les interactions entre les particules adsorbées sont négligées, ce qui autorise l'hypothèse d'une énergie d'adsorption invariable. L'isotherme de Langmuir se traduit par l'équation suivante [3]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (III. 7)$$

Les développements de l'équation (III.7) mènent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes mentionnées dans la littérature [29], deux d'entre elles sont fréquemment utilisées:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L C_e q_m} \quad (III. 8)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (III. 9)$$

q_e : la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre en (mg/g).

q_m : la capacité maximale d'adsorption en (mg/g).

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

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

Certains auteurs considèrent que le rapport R_L Equation (III.10) est une grandeur sans unité qui indique que l'adsorption est plus favorable lorsque R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et moins favorable lorsque R_L tend vers un ($R_L \rightarrow 1$) [30].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (III. 10)$$

III.7.2.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de de Freundlich [31] se distingue par sa simplicité, il se repose sur l'expérience. Son champ d'application est vaste, s'étendant même aux phénomènes d'adsorption en multicouches, où les molécules adsorbées interagissent entre elles [26].

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (III. 11)$$

K_f et $1/n$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis un soluté donné.

La forme exploitée est le tracé des variations de q_e en fonction de C_e en échelle logarithmique.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (III. 12)$$

III.8 Matériaux Adsorbants

Depuis l'antiquité jusqu'à nos jours, de nombreux matériaux tels que le charbon, le silicagel et le sable ont joué un rôle essentiel dans de nombreuses activités humaines. Cependant, ces matériaux font l'objet de critiques en raison de leur coût élevé d'extraction, de leur incapacité à se régénérer après avoir été saturés de polluants, et de leur impact néfaste sur l'environnement lorsqu'ils ne sont pas dépollués. C'est pourquoi de plus en plus d'industriels et de chercheurs se tournent vers des solutions novatrices en optant pour l'utilisation de biomatériaux issus de déchets agricoles, industriels et autres. Des matériaux insolites comme les coques de café, les écailles de cacao, les coques de noix de coco, les fibres de palme et même la sciure de bois sont désormais au cœur de cette révolution. Cette démarche novatrice vise à réduire les coûts de traitement tout en répondant de manière ingénieuse et durable aux défis environnementaux contemporains [32 33].

III.8.1 Bio-adsorbant

Les bio-adsorbants, issus d'une variété de sources telles que les déchets agricoles, forestiers, végétaux et animaux de l'industrie alimentaire, les déchets de bois, les boues des systèmes d'épuration, les déchets ménagers, ainsi que les cultures destinées à la production d'énergie, se distinguent par leur capacité à absorber efficacement les matières organiques et inorganiques des solutions aqueuses. Ces matériaux, souvent peu coûteux voire sans valeur commerciale, offrent une alternative compétitive aux adsorbants conventionnels. Leur attrait réside dans leurs propriétés physico-chimiques non toxiques, biodégradables, biocompatibles, écologiques, abondantes, économiques, hydrophiles, poreuses et mécaniquement résistantes, dotées d'une grande surface spécifique. Sur le plan chimique, ils renferment des chaînes macromoléculaires riches en fonctions chimiques réactives, soulignant ainsi leur potentiel prometteur dans divers domaines d'application [32 34 35].

III.8.2 Coquilles de noix

Les coquilles de noix sont des déchets, qui peuvent en réalité être réutilisées de manière bénéfique. Elles sont riches en carbone et contiennent des composés tels que la lignine et la cellulose, qui peuvent être utilisés pour filtrer les contaminants présents dans l'eau. Une application courante des coquilles de noix dans le traitement des eaux réside dans leur capacité à filtrer les métaux lourds tels que le cadmium, le cuivre et le plomb, Transformées en charbon actif, ces coquilles deviennent un matériau poreux capable d'adsorber les polluants présents dans l'eau, notamment utilisé dans les filtres à eau pour éliminer les impuretés et les toxines. Leur utilisation s'étend également à l'élimination des colorants et les substances organiques présentes dans l'eau. Leur structure poreuse permet d'absorber et de retenir ces substances contribuant ainsi à améliorer la qualité de l'eau traitée. Il convient de noter que l'utilisation des coquilles de noix dans le traitement des eaux est une méthode naturelle et respectueuse de l'environnement. Elle offre une alternative durable aux méthodes traditionnelles de traitement de l'eau, qui peuvent souvent être coûteuses et nécessiter l'utilisation de produits chimiques. En conclusion, les coquilles de noix se révèlent être des alliées efficaces pour le traitement des eaux, grâce à leur capacité à filtrer les contaminants et à améliorer la qualité de l'eau. Leur utilisation présente de nombreux avantages, notamment leur disponibilité abondante, leur faible coût et leur impact environnemental réduit.

Références bibliographiques

- [1] Marzougui. Z. *Élaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption*. Thèse de doctorat. Université de Lyon et Université de Sfax. (2016).
- [2] Rouquerol. F., Luciani. L., Llewellyn. P. Denoyel. R., Rouquerol. J. *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*. Techniques de l'ingénieur. (2003).
- [3] Meroufel-Zenasni.B. *Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes*. Thèse de doctorat. Université de Lorraine. (2015).
- [4] Pelekani, C., Snoeyink. V.L. *Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution*. Carbon. 38 (2000) 1423-1436.
- [5] Zhang. J., Li. Y., Zhang. C., Jing. Y. *Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from Arundo donax root*. J. Hazard. Mater. 150 (2008) 774-782.
- [6] Termoul. M., Bestani. B., Benderdouche. N., Belhakem. M., Naffrechoux. E. *Removal of Phenol and 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Olive Stone-based Activated Carbon*. Adsor. Scien. Techno. 24 (2006).
- [7] Al-Degs. Y.S., El-Barghouti. M.I., El-Sheikh. A.H., Gavin. M., Walker. G.M. *Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon*. Dyes and Pigments. 77 (2008) 16-23.
- [8] Feddal. I. *Contribution à l'élimination d'un polluant organique, en milieu hydrique : bleu de méthylène (bm), sur des matériaux argileux modifiés*. Thèse de doctorat. Université Djillali Liabes. Sidi Bel Abbes. (2016).
- [9] BESTANI, B. *Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques*. Thèse de Doctorat, (2005).
- [10] Manceau. A., Marcus. M.A., Tamura. N. *Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques*. In Applications of Synchrotron Radiation in

Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. *Rev.Mineral.Geoch.* 49 (2002) 341-428.

[11] Abidi. N. Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers : influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants. Université de Strasbourg. Université de Carthage. Tunis. (2015).

[12] Adamson I. Y.R., Bowden D.H., The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *Lad.Invest* 30 (1978) 35-42.

[13] Khokhar. T.S., Memon. F.N., Memon. A.A., Durmaz. F., Memon. S., Panhwar. Q.K., Muneer. S. Removal of ciprofloxacin from aqueous solution using wheat bran as adsorbent, *Sep. Sci. Technol.*, 54 (2019) 1278–1288.

[14] Khan. A.A., Javed. M., Rauf Khan. A., Iqbal. Y., Majeed. A., Hussain. S.Z., Durrani.S.K. Influence of preparation method on structural, optical and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles, *Mater. Sci. Pol.* 35(2017) 58--65.

[15] Lorenc-Grabowska. E., Diez. M.A., Gryglewicz. G. Influence of pore size distribution on the adsorption of phenol on PET-based activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.* 469 (2016) 205-212.

[16] Wang. J; Huyan. Y; Yang. Z; Zhang. V; Zhang. A; Kou. X; Zhang.Q.; Zhang. B; Preparation of surface protein imprinted thermosensitive polymer monolithic column and its specific adsorption for BSA, *Talanta.* 200 (2019) 526-536.

[17] Rani. S., Sud. D. Effect of temperature on adsorption-desorption behaviour of triazophos in Indian soils, *Plant, Soil Environ.* 61 (2015) 36-42.

[18] Bailey. S.E., Olin. T.J., Bricka. R.M., Adrian. D.D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.* 33 (1999) 2469-2479.

- [19] Berkane. N. Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou. (2019).
- [20] Lagergren. S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar, 24 (1898) 1-39.
- [21] Guerfi. S. Contribution à l'étude des matériaux naturels pour l'élimination des micropolluants dans les eaux usées. Thèse de doctorat. Université Mohamed Chérif Messaadia. Souk Ahras. (2022).
- [22] Ho. Y.S., Wase. D.A.J., Forster. C.F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat, *Environ. Technol.* 17 (1996) 71-77.
- [23] Ho. Y.S., McKay. G. Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999). 451-465.
- [24] Giles. C.H., Smith. D., Huitson. A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Part I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (1974) (a) 755–765.
- [25] Giles. C.H., Dsilva. A.P., Easton. I.A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, Part II. Experimental interpretation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (1974) (b) 766–778.
- [26] Limousin. G., Gaudet. J.-P., Charlet. L., Szenknect. S., Barthes. V., Krimissa. M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22 (2007) 249–275.
- [27] Naïb. N. Étude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience. Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, (2006).
- [28] Langmuir. I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40 (1918) 1361-1403.

- [29] Hamdaoui. O., Naffrechoux. E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 147 (2007) 381–394.
- [30] Zacar. M. O., engil. I.A.S. Equilibrium data and process design for adsorption of disperse dyes onto alunite, *Environmental Geology*, 45 (2004) 762–768.
- [31] Freundlich. H. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*, 57 (1906) 385- 470.
- [32] Lahmar. A. Valorisation des bioadsorbants à faible coût pour l'élimination des polluants présents dans les effluents aqueux. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar. Annaba
- [33] Tan. T.C., Chia. C.K., Teo. C.K. Uptake of metal ions by chemically treated human hair, *Water Res.* 19 (1985) 157–162.
- [34] Suteu.V., Volf. I., Rusu. G. Séparation des ions métalliques polluants de l'eau avec des matériaux naturels à base de lignine et de cellulose. *Sci. STUDY Res.* VII (2006) 435–442.
- [35] Crini. G. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Un. (2007).

Partie 2 : Partie Expérimentale

IV Matériels et méthodes

IV.1 Introduction

Nous détaillons dans cette section, les approches et les techniques expérimentales mises en œuvre dans cette étude.

- La préparation de bio-adsorbant.
- La caractérisation physico-chimique de l'adsorbant.
- Les protocoles et les expériences de l'adsorption du VM et du Cr(VI) sur le bio-adsorbant.

IV.2 Préparation de bio-adsorbant

Les noix ont été collectées auprès du marché local, et leurs coquilles ont été soigneusement extraites. Après un processus de lavage méticuleux à l'eau du robinet puis à l'eau distillée pour éliminer toute impureté, les coquilles ont été séchées à l'air libre et ensuite dans une étuve à 105°C pendant 24 heures pour éliminer toute humidité résiduelle. Par la suite, un moulin électrique a été utilisé pour broyer l'échantillon, suivi d'un tamisage pour ne retenir que les particules de diamètre compris entre 100 et 250 μm , lesquelles ont été sélectionnées pour les tests d'adsorption expérimentaux.

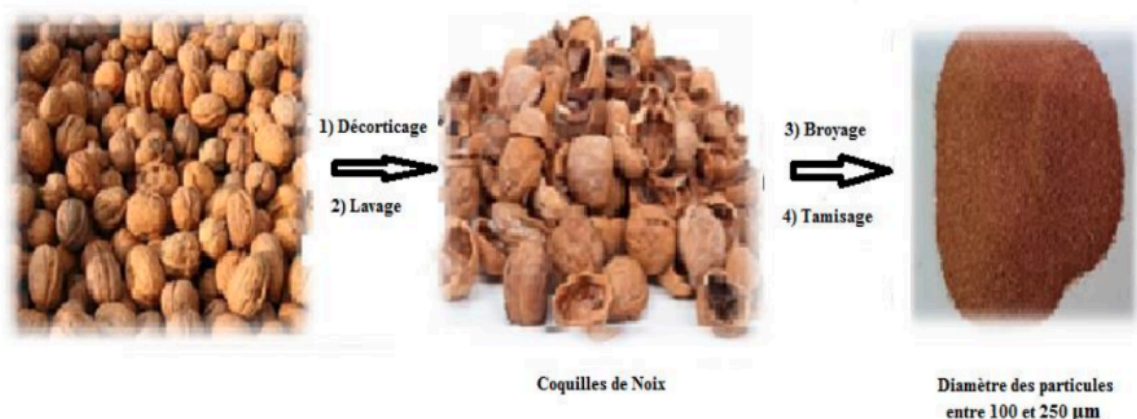


Figure IV.1 : Protocole de préparation des coquilles de noix.

IV.3 Techniques de caractérisation

IV.3.1 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique est une méthode permettant de séparer et classer des grains en fonction de leurs diamètres. Dans notre étude, nous avons opté pour la granulométrie par tamis parmi les deux principales techniques disponibles pour cette analyse, l'autre étant la granulométrie laser. La méthode de granulométrie par tamis implique le versement du matériau séché dans une colonne de tamis superposés les uns sur les autres, classés par ordre de mailles décroissantes, comme illustré dans la Figure IV.2.



Figure IV.2 : Tamis vibreur électrique.

IV.3.2 Détermination du point de charge nulle (PCZ ou PCN)

Le point de charge zéro, noté pH_{PCZ} , correspond au pH pour lequel la charge de surface d'un solide est nulle, c'est-à-dire lorsque les charges positives et négatives s'annulent mutuellement [1]. Ce paramètre revêt une importance capitale dans les phénomènes d'adsorption, en particulier lorsque des interactions électrostatiques entrent en jeu [2]. Dans notre étude, la détermination du pH_{PCZ} des poudres de coquilles de noix a été réalisée selon le protocole établi par Ponnusami et al [3]. Cette méthode consiste à préparer une solution de nitrate de potassium (KNO_3) 0,01 M, de volume 20 mL, dont le pH est ajusté entre 1 et 10 par ajout d'acide chlorhydrique 0,1 N ou d'hydroxyde de sodium 0,1 N. Une masse de 0,1 g de poudre

de coquilles de noix est alors introduite dans cette solution, sous agitation constante pendant 24 heures à température ambiante. Le pH final de la suspension est mesuré à l'aide d'un pH-mètre (Hanna HI 9812-5). La valeur du pH_{PCZ} est déterminée graphiquement, en traçant la courbe représentant la différence entre les pH final et initial en fonction du pH initial. Le point d'intersection de cette courbe avec l'axe des abscisses correspond au point de charge zéro recherché.

IV.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Cette méthode est utilisée pour identifier les groupements fonctionnels révélant la structure moléculaire. Chaque liaison présente des vibrations à des fréquences spécifiques. L'analyse a été réalisée au Laboratoire de chimie de l'université de Mohammed Cherif Messaadia (Souk Ahras) à l'aide d'un spectromètre IR Affinity-1 équipé d'un système Golden Gate. Le principe de cette technique implique le contact d'un cristal avec l'échantillon à analyser. Lorsque le faisceau infrarouge se propage dans le cristal, s'il y a une différence d'indice de réfraction entre le cristal et l'échantillon, le faisceau subit des réflexions totales à l'interface, sauf pour une onde évanescente absorbée par l'échantillon, générant le spectre infrarouge observé. La méthode ATR (Attenuated Total Reflection) permet une analyse de surface avec une profondeur de pénétration d'environ 1 mm. Les spectres d'absorption sont enregistrés en plaçant une petite quantité de biomatériau sous l'enclume à température ambiante et une pression maximale de 0,1 GPa. Les mesures sont effectuées dans la plage spectrale de 400 à 4000 cm^{-1} après 50 passages de faisceau, avec une résolution de 2 cm^{-1} . La Figure IV.3 illustre le principe de l'ATR.

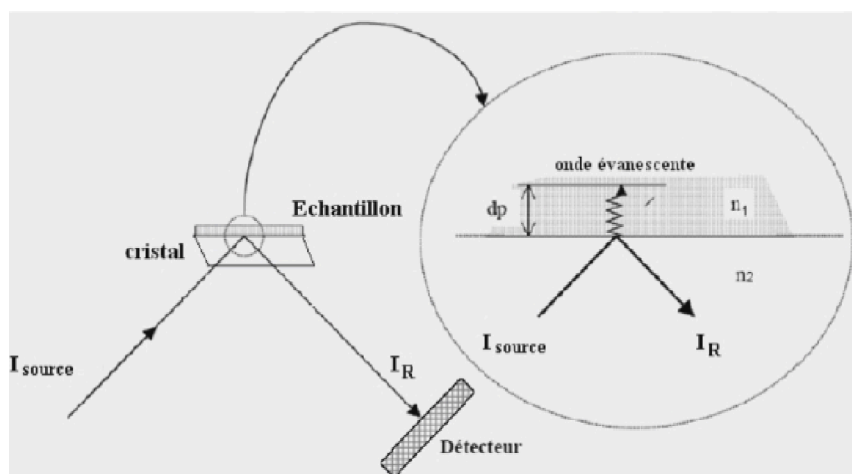


Figure IV.3 : Schéma de la méthode ATR.

IV.3.4 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse de choix pour étudier la morphologie et l'état de surface d'un matériau. Cette méthode produit des images lumineuses résultant de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un volume microscopique de l'échantillon analysé. La morphologie des coquilles de noix a été caractérisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL 6400 F, couplé à un système de spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

IV.3.5 Diffraction des rayons X (DRX)

L'approche de diffraction des rayons X est spécifiquement conçue pour les milieux cristallins. Elle permet d'identifier les phases cristallisées ainsi que le degré de cristallinité [4]. Dans cette technique, l'échantillon est irradié avec un faisceau monochromatique de rayons X, ce qui provoque la diffraction à des angles spécifiques pour chaque phase cristalline. La mesure de ces angles de diffraction est liée au vecteur d'onde diffractée (K) par une famille de plans réticulaires, qui sont identifiés par des indices de Miller ($h.k.l$). La distance inter-réticulaire associée à une famille de plans est directement liée à l'angle de diffraction par la relation de Bragg.

$$2d_{h.k.l} \cdot \sin\theta = K \cdot \lambda \quad (IV. 1)$$

K : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé.

d : Distance réticulaire.

θ : Angle de diffraction.

La longueur d'onde est maintenue constante lors de la mesure, permettant ainsi de déduire les distances inter-réticulaires à partir de la variation de l'angle de diffraction. Les conditions de diffraction sont spécifiques à la nature des matériaux analysés. Le diffractomètre de rayons X utilisé dans cette étude est le modèle Rigaku Ultima IV. Les analyses ont été effectuées en utilisant un rayonnement monochromatique de cuivre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, 40 kV, 40 mA), avec une vitesse de balayage de $0,01^\circ \text{ min}^{-1}$ et une plage angulaire 2θ allant de 0 à 70° .

IV.4 Protocol expérimental

IV.4.1 Méthode d'analyse du colorant VM et du chrome hexavalent Cr(VI)

Le vert de malachite et le chrome (VI) ont été dosés par spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible. Le principe repose sur la capacité des molécules à absorber des radiations lumineuses à des longueurs d'onde déterminées. Le dosage par spectrophotométrie UV-Visible consiste à préparer une gamme de dilution (solutions filles) d'une solution étalon (solution mère), la mesure de l'absorbance de chaque solution fille, puis le tracé de la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance (A) en fonction de la concentration (c). L'absorbance de la solution à doser est mesurée dans la même condition puis reportée sur la courbe d'étalonnage où on peut déterminer graphiquement la concentration inconnue dosée. En calculant la pente de la droite d'étalonnage par régression linéaire, en utilisant la loi de Beer-Lambert [5].

Cette loi permet de définir deux grandeurs :

➤ Transmittance T : exprimée en % :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon lc} \quad (IV. 2)$$

➤ Absorbance A :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc \quad (IV. 3)$$

I_0 : Intensité du faisceau incident.

I : Intensité du faisceau émergent de la solution.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire (l /mole.cm).

l : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm).

C : Concentration de la solution à analyser.

Les mesures ont été effectuées grâce à un spectrophotomètre UV-Visible JENWAY 7315. Les spectres d'absorption ont été enregistrés à température ambiante en utilisant des cuves en verre de 1 cm de trajet optique.

IV.4.1.1 Méthode de dosage du VM

IV.4.1.1.a Préparation de la solution mère du VM

Une solution mère de VM de concentration 1000 mg L^{-1} a été préparée en dissolvant 1 g du VM dans 1000 mL d'eau distillée. Les solutions filles sont obtenues par dilution de cette solution mère étalon.

IV.4.1.1.b Choix de la longueur d'onde de VM

La détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) a été réalisée en mesurant l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde dans la gamme visible pour une solution de 10 mg/L . Les résultats illustrés dans la Figure IV.4 révèlent que l'absorption maximale se situe à une longueur d'onde $\lambda = 617 \text{ nm}$.

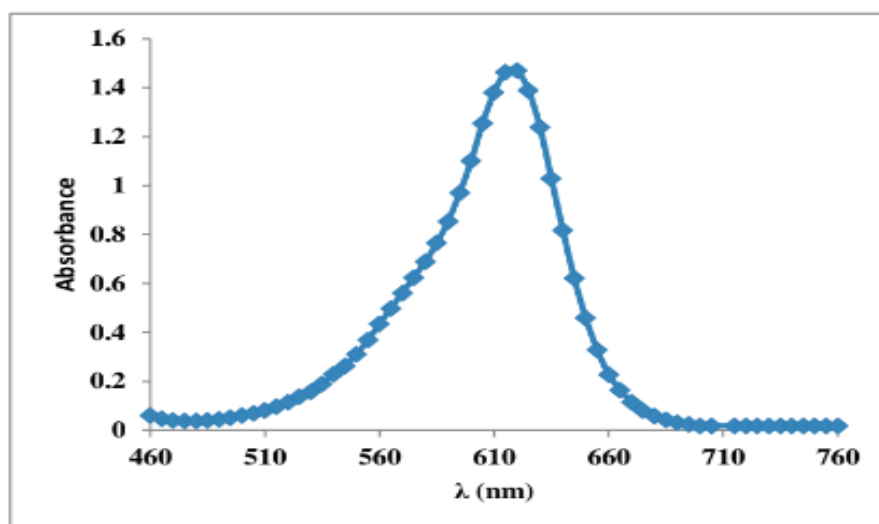


Figure IV.4 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du VM.

IV.4.1.1.c Etablissement de la courbe d'étalonnage pour le VM

La courbe d'étalonnage a été établie, en mesurant l'absorbance de chacune des solutions filles préparées à partir de la solution mère étalon de 1000 mg.L^{-1} du VM. La Figure IV.5 illustre la courbe d'étalonnage de ce colorant.

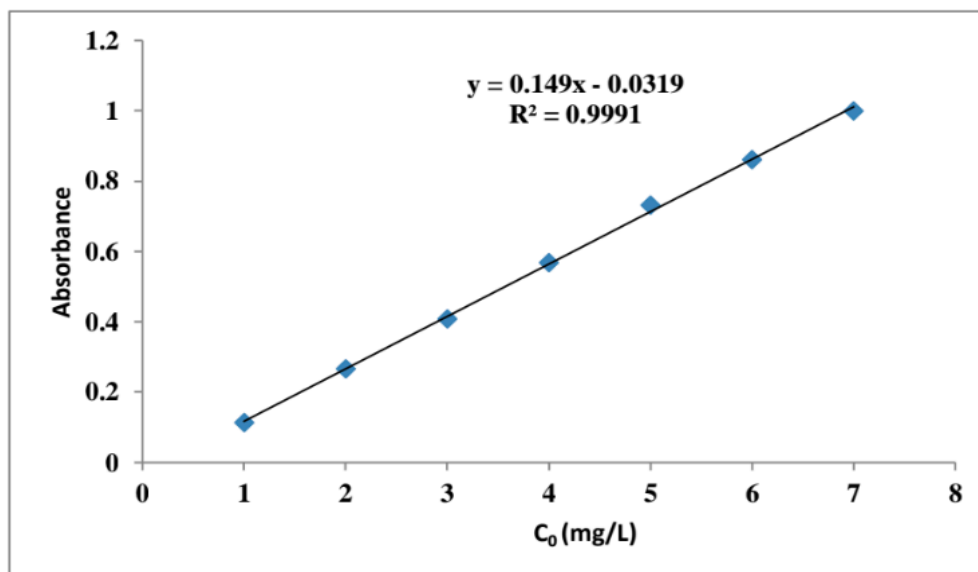


Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage du VM.

IV.4.1.2 Méthode de dosage du Cr(VI)

IV.4.1.2.a Préparation de la solution mère du Cr(VI)

Une solution mère de chrome (VI) de concentration 1000 mg L^{-1} a été préparée en dissolvant $2,829 \text{ g}$ de $K_2Cr_2O_7$ dans 1000 mL d'eau distillée. Les solutions filles de chrome (VI) sont obtenues par dilution de cette solution mère étalon.

IV.4.1.2.b Préparation de la solution du ligand

La préparation de la solution du ligand a été réalisée en dissolvant $0,25 \text{ g}$ de 1,5-diphénylcarbazine dans 100 mL d'acétone. Ensuite 400 mL d'une solution d'acide sulfurique de concentration 2 mol/L a été ajoutée. La solution a été placée dans un flacon teinté et conservée au réfrigérateur, ou elle reste stable pendant environ un mois.

Le dosage du Cr(VI) dans la phase aqueuse a été réalisé en suivant le protocole décrit par Rodier. En milieu fortement acide, le chrome hexavalent réagit totalement avec la diphénylcarbazine, formant un complexe fortement coloré en violet de carbazone et d'un ion chromeux Cr(II). La concentration de ce complexe a été mesurée par spectrophotométrie au visible.

IV.4.1.2.c Choix de la longueur d'onde de Cr (VI)

La détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) a été réalisée en mesurant l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde dans la gamme visible pour une solution de 1 mg L^{-1} . Les résultats illustrés dans la Figure IV.6 révèlent que l'absorption maximale se situe à une longueur d'onde $\lambda = 545 \text{ nm}$.

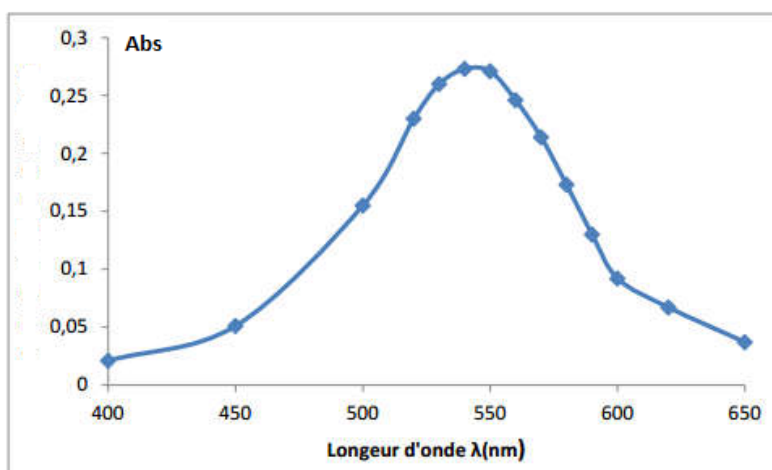


Figure IV.6 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du Cr(VI).

IV.4.1.2.d Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de fioles de 10 mL numérotées, nous avons ajouté successivement les solutions mentionnées dans le tableau IV.1, en agitant soigneusement chaque fois après chaque ajout.

Tableau IV.1 : Mode opératoire du dosage par DPC.

Numéro des fioles	T	1	2	3	4	5	6	7
Volume de Solution de Cr(VI) à 10 mg L^{-1} (mL)	0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,6	0,7	0,8
H ₂ O (ml)	10	9,9	9,8	9,7	9,5	9,4	9,3	9,2
Concentration de solution étalon de Cr(VI) (mg/L)	0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,6	0,7	0,8
Solution acide de diphénylcarbazide(mL)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Absorbance	0,002	0,071	0,128	0,191	0,303	0,35	0,42	0,473

Après avoir homogénéisé le mélange, nous l'avons laissé reposer pendant 10 minutes afin de favoriser une coloration rouge-violet complète. Ensuite, les mesures ont été prises au spectrophotomètre à une longueur d'onde de 545 nm. Les valeurs d'absorbance obtenues ont ensuite été utilisées pour construire la courbe d'étalonnage, comme illustré dans la figure IV.7.

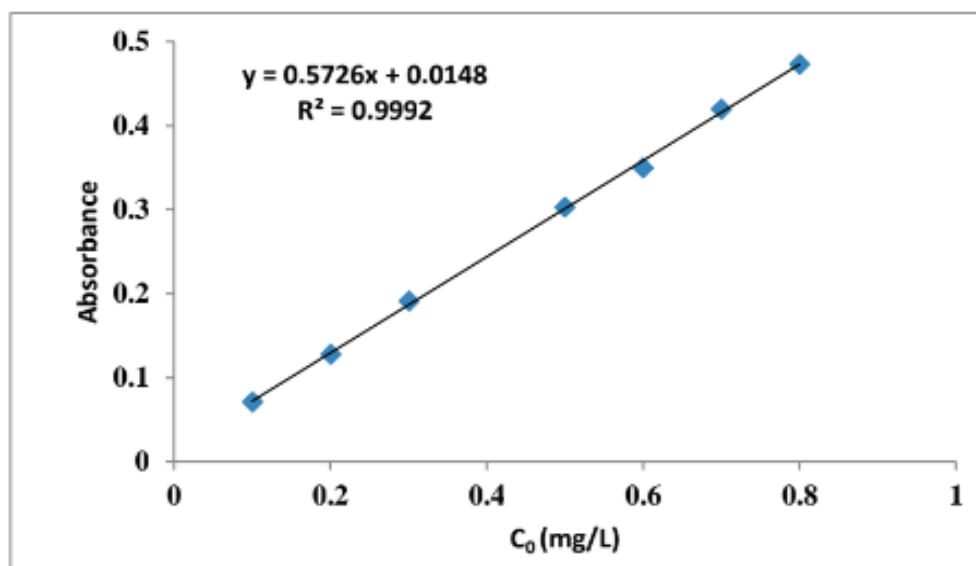


Figure IV.7 : Courbe d'étalonnage du Cr(VI).

Toutes les expériences d'adsorption ont été réalisées selon la méthode de Batch, cette dernière, consiste à introduire dans une série de tubes en pyrex, 10 mL de la solution de VM ou du Cr(VI) en variant la concentration initiale de 10 à 30 mg/L et les mettre en contact avec une quantité de coquilles de noix et agiter de manière permanente à l'aide d'un agitateur rotatif avec une vitesse d'agitation de 50 tr/min à une température ambiante ($25 \pm 0.2^\circ\text{C}$). Des prélèvements sont effectués à un intervalle de temps pendant 60 min. Les suspensions sont centrifugées à 3000 tr/min pendant 15 min. Ensuite analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Les essais en mode batch, sont illustrés dans la figure IV.8.

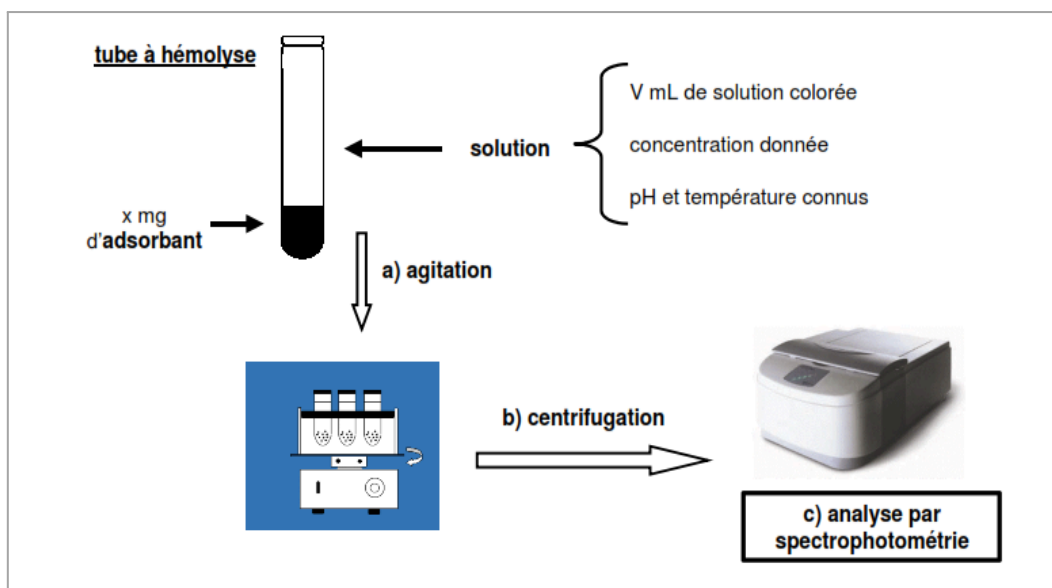


Figure IV.8 : Dispositif expérimental des essais en batch.

Références bibliographiques

- [1] Belhaine. A. Synthèse de nouveaux matériaux silicatés pour la dépollution des eaux, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem. (2017).
- [2] Kumar. Djamel. B., Kacha. S. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique. Rev. Des Sci. l'eau. 24 (2011) 131–144.
- [3] Ponnusami. V., Gunasekar. V., Srivastava. S.N. Kinetics of methylene blue removal from aqueous solution using gulmohar (*Delonix regia*) plant leaf powder: Multivariate regression analysis, J. Hazard. Mater. 169 (2009) 119–127.
- [4] Kamel. G. Adsorption des CO₂ sur Montmorillonite et Matériaux Mesoporeux de type MCM-48 Modifiés par dendrimers, Thèse de doctorat. Université d'Oran. (2016).
- [5] Williams. D.H., Fleming. I. Spectroscopic method in organic chemistry. 2nd Edition John Wiley. New York,. (1973)
- [6] Rodier. J., Legube. B., Merlet. N. L'Analyse de l'eau, 9e Ed. DUNOD. Paris. (2009).

V.1 Caractérisation d'adsorbant

V.1.1 Analyse granulométrique

Après broyage, les coquilles de noix ont été passées à travers une série de tamis (630 μm , 500 μm , 315 μm , 250 μm , 100 μm , et 50 μm). Dans notre étude seules les particules de tailles entre 100-250 μm ont été utilisées.

V.1.2 PH point de charge zéro (pH_{pcz})

L'analyse du point de charge zéro de la surface des coquilles de noix permet de déterminer la valeur de pH à laquelle les groupes fonctionnels acides et basiques sont équilibrés. Selon la figure V.1, le pH_{PCZ} de ces coquilles est de 5,87. Cela signifie que, pour ce biomatériau, la surface est chargée négativement à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ et chargée positivement à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$.

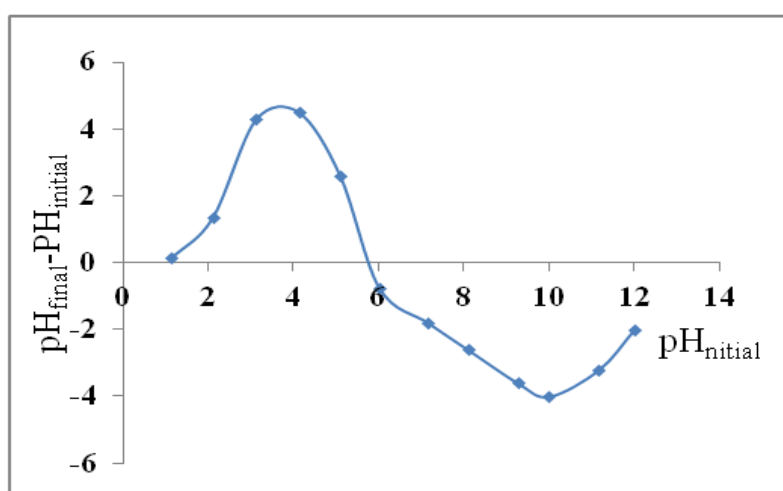


Figure V.1 : Point de charge zéro des coquilles de noix.

V.1.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF des coquilles de noix sont présentés sur la figure V.2. Les bandes à 3380 et 2850 cm^{-1} sont attribuées respectivement à $-\text{OH}$ et $\text{C}-\text{H}$ (groupes présents dans la lignine). La liaison $\text{C}=\text{O}$ de l'hémicellulose et $\text{C}=\text{C}$ sont observées à 1740 et 1613 cm^{-1} alors que $\text{C}=\text{O}$ du noyau aromatique de la lignine apparaît à 1512 cm^{-1} . Les bandes détectées à 1368 cm^{-1}

correspondent au CO de la lignine et du xylène. La bande à 1012 cm^{-1} est attribuée au C–OH de l'hémicellulose et de la cellulose [1].

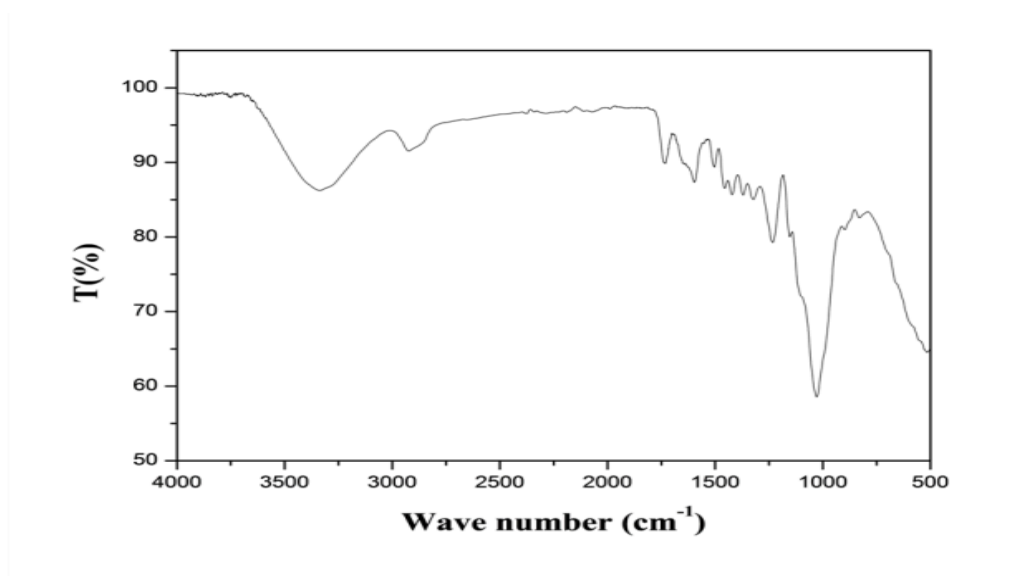


Figure V.2 : Spectres IRTF des coquilles de noix.

V.1.4 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des coquilles de noix est illustrée dans la figure V.3. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) révèlent clairement la présence d'une multitude de petits pores dans la paroi cellulaire. Ces pores facilitent la diffusion des espèces chimiques dans toutes les directions à travers les coquilles de noix, favorisant ainsi la rétention des polluants et leur fixation [2].

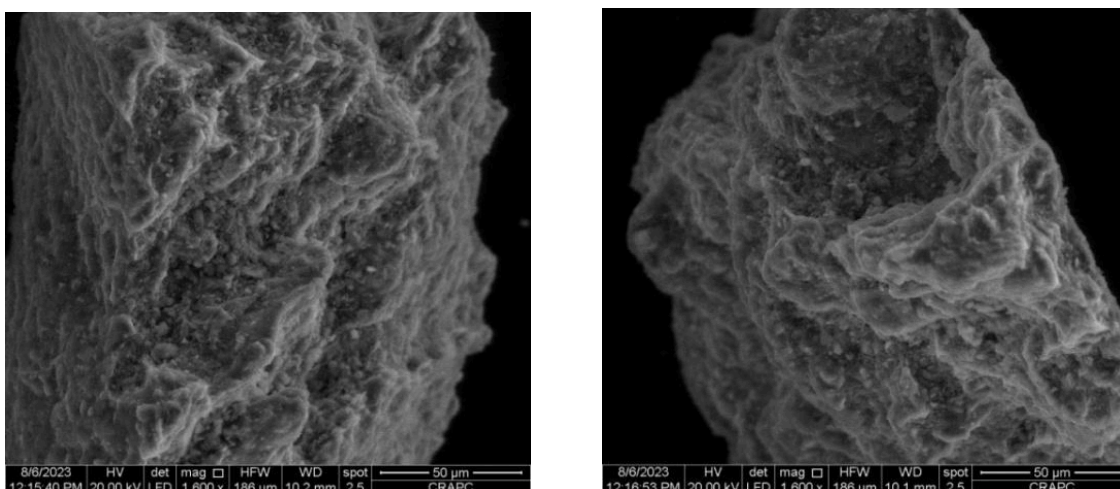


Figure V.3 : Images MEB des coquilles de noix.

V.1.5 Analyse par diffraction X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X, dont les résultats sont présentés dans la figure V.4, révèle un spectre caractéristique d'un matériau cellulosique. On observe deux pics distincts : un pic principal à $2\theta = 29^\circ$, associé à la présence de cellulose cristalline hautement organisée, et un pic secondaire à $2\theta = 21^\circ$, généralement attribué à une structure polysaccharidique moins ordonnée. Cette observation est confirmée par l'analyse IRTF, qui a permis d'identifier des signaux caractéristiques de la cellulose. On peut donc en déduire que les coquilles de noix utilisées présentent une structure semi-amorphe, en accord avec les données de la littérature [34].

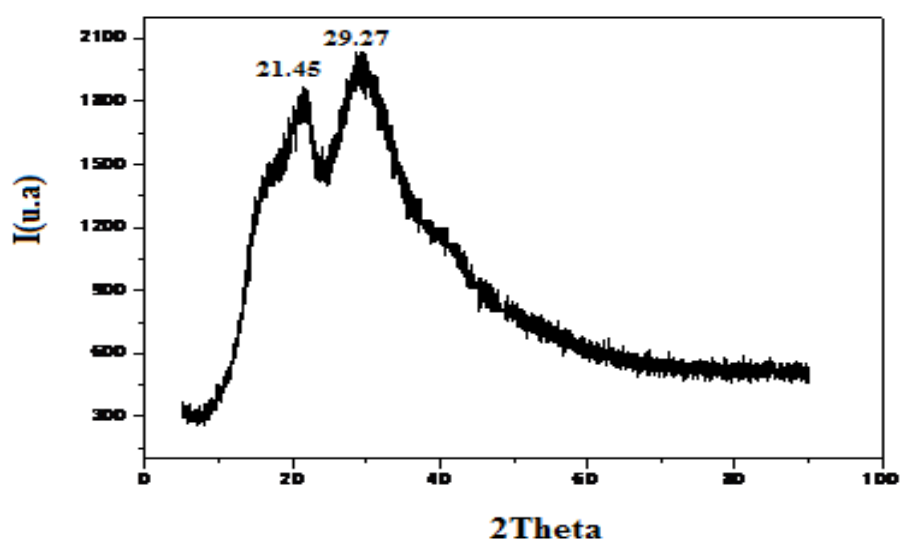


Figure V.4 : Analyse DRX des coquilles de noix.

V.2 Optimisation des paramètres influents sur la bio-sorption

V.2.1 Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption

Dans le but de déterminer la quantité nécessaire des coquilles de noix correspondant à une élimination optimale du VM et du Cr(VI), une série de suspensions contenant 10 ml d'une solution aqueuse contenant 10 ppm du VM et du Cr(VI) et une masse de coquilles de noix variant de 0.005 g à 0,05 g a été préparée dans des tubes pyrex.

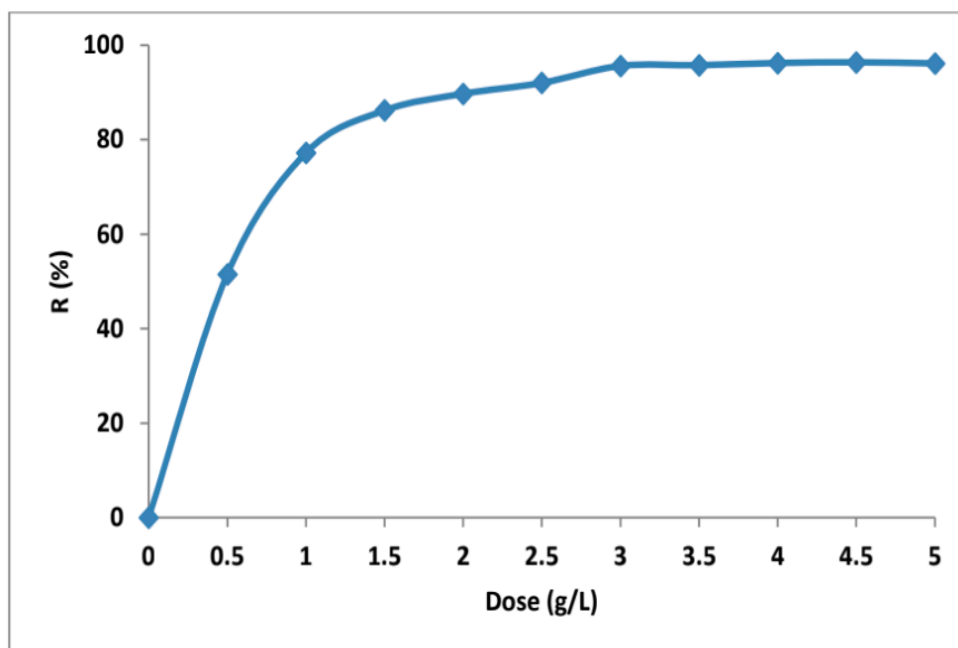


Figure V.5 : Effet de la dose des coquilles de noix sur l'élimination de VM
(pH =6,80; T=25 °C ; C₀= 10ppm).

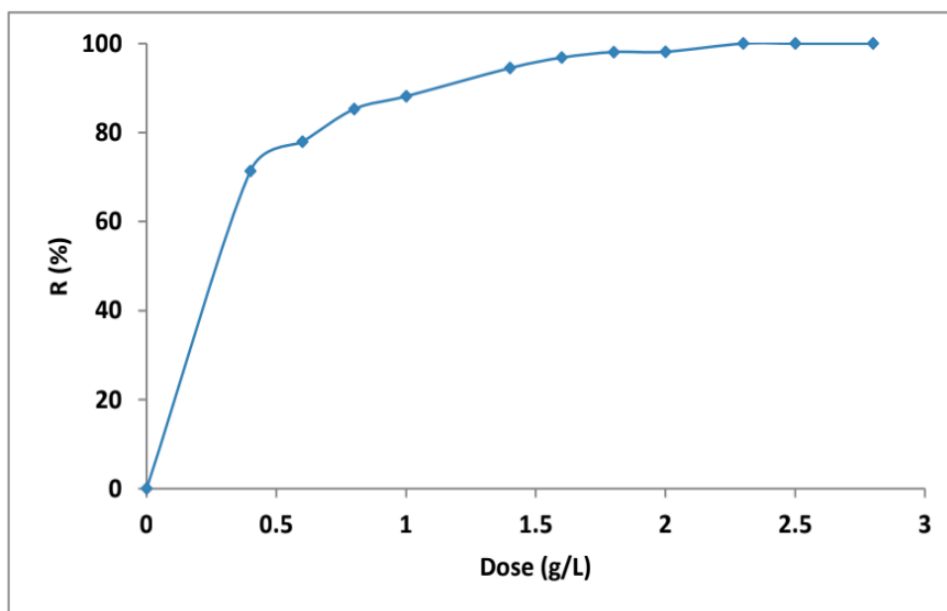


Figure V.6 : Effet de la dose des coquilles de noix sur l'élimination de Cr(VI)
(pH =1; T=25 °C ; C₀=10 ppm).

Les résultats montrent que le % d'élimination du VM et le Cr(VI) augmente avec l'augmentation de la masse des coquilles de noix. Au-delà d'une masse de 3 g/L pour le VM (Figure V.5) et 2,3 g/L pour le Cr(VI) (Figure V.6), le taux a tendance à se stabiliser à l'apparence d'un palier de saturation.

D'après les figures (V.5 et V.6), on remarque que l'influence de l'augmentation de la quantité du support est positive sur le rendement de la rétention. Ceci est attribué à l'augmentation de la surface disponible et donc des sites actifs de la surface [5 6].

V.2.2 Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation sur le taux d'élimination du VM et du Cr(VI) a été étudié à différentes vitesses d'agitation telles que 50, 100 et 200 tr/min à une concentration initiale de 10 mg L^{-1} et à température ambiante.

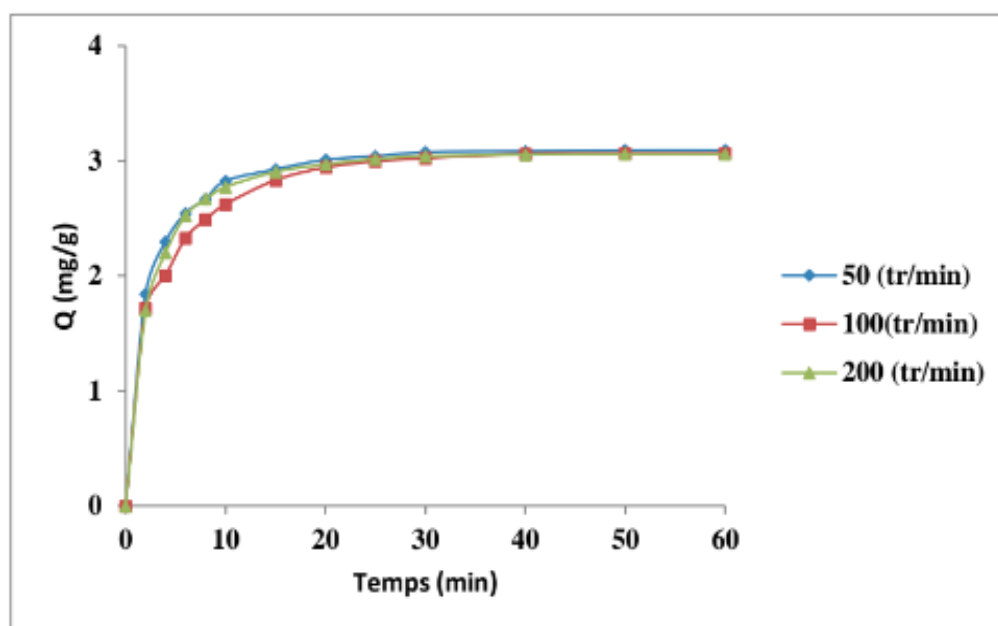


Figure V.7 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination de VM sur les coquilles de noix (pH =6,80; T=25 °C ; $C_0=10 \text{ ppm}$).

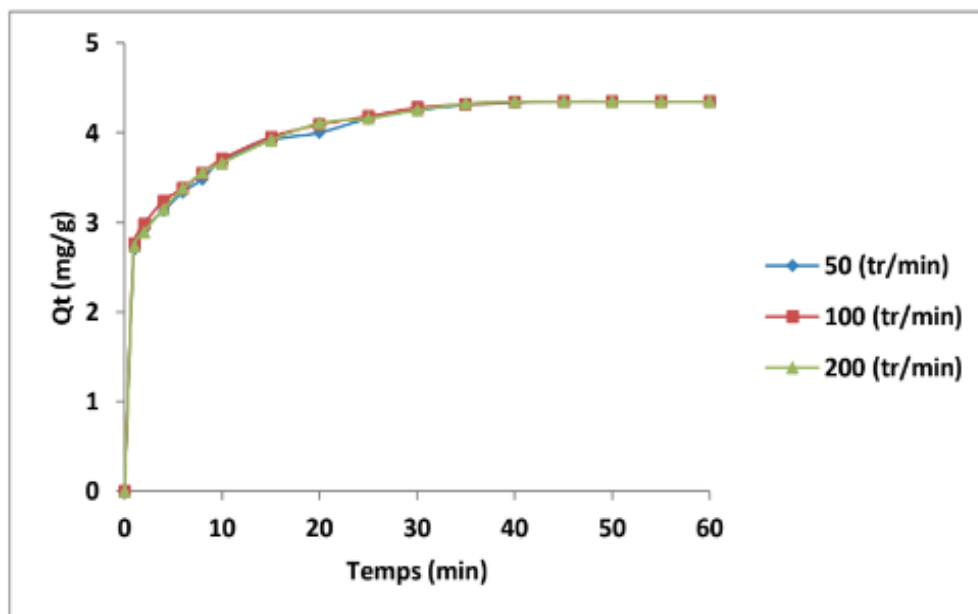


Figure V.8 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination de Cr(VI) sur les coquilles de noix (pH =1; T= 25 °C ; C₀= 10 ppm).

D'après les Figures ci-dessus, on peut observer que les courbes se superposent, indiquant que la vitesse d'agitation n'a pas d'effet significatif sur la capacité de rétention. Cependant, pour des raisons énergétiques, nous avons choisi de travailler à une vitesse d'agitation de 50 tr/min. Des phénomènes similaires ont été observés dans les expériences cinétiques du bleu de méthylène sur charbon actif et sur Perlite [7-8].

V.2.3 Effet de la concentration

Des expériences ont été menées pour examiner l'effet de la concentration initiale du VM et du Cr(VI) sur le processus d'adsorption. Trois concentrations différentes de 10, 20 et 30 mg/l ont été utilisées, tandis que les autres paramètres sont maintenus constants.

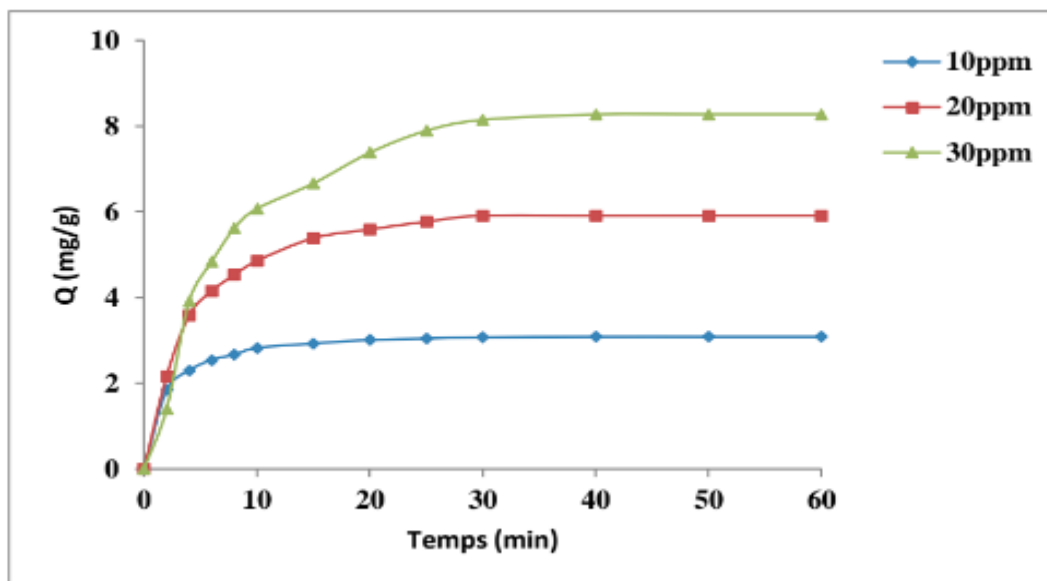


Figure V.9 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption de VM sur les coquilles de noix ($m= 3$ g/L, $V_a= 50$ tr/min, $pH=6,80$ et $T=25^\circ C$).

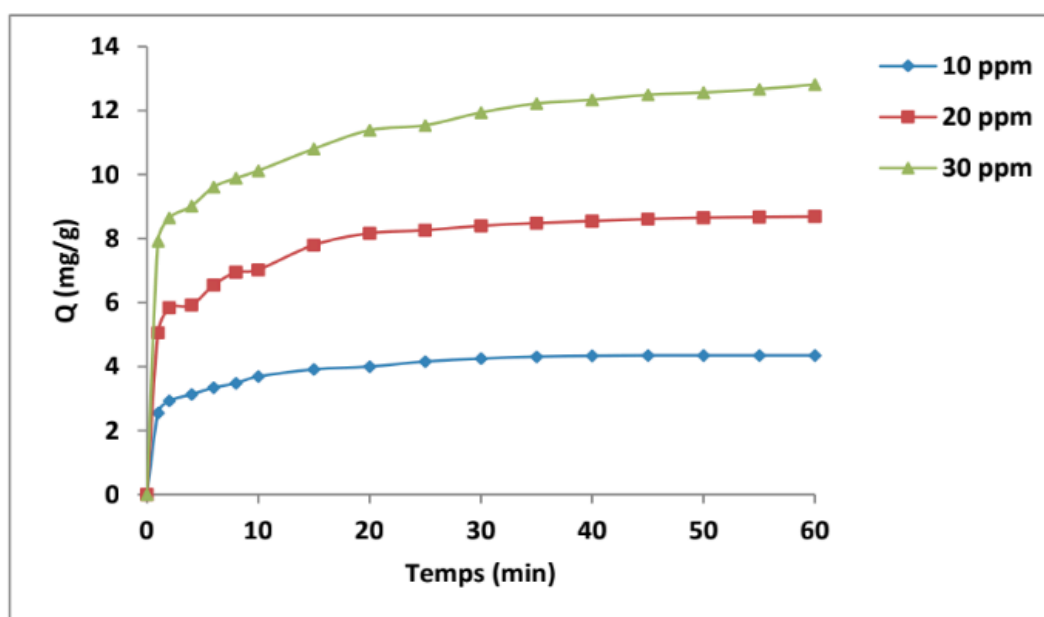


Figure V.10: Influence de la concentration initiale sur l'adsorption de Cr(VI) sur les coquilles de noix ($m=2,3$ g/L, $V_a=50$ tr/min, $pH = 1$ et $T=25^\circ C$).

Les figures (V.9 et V.10), montrent que la quantité adsorbée de VM et de Cr(VI) augmente en fonction de la concentration initiale. Cette évolution peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en VM et Cr(VI) entre la solution et la surface de l'adsorbant [9].

V.2.4 Influence de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur la rétention de VM, trois valeurs différentes de température ont été choisies: 25, 35 et 45°C.

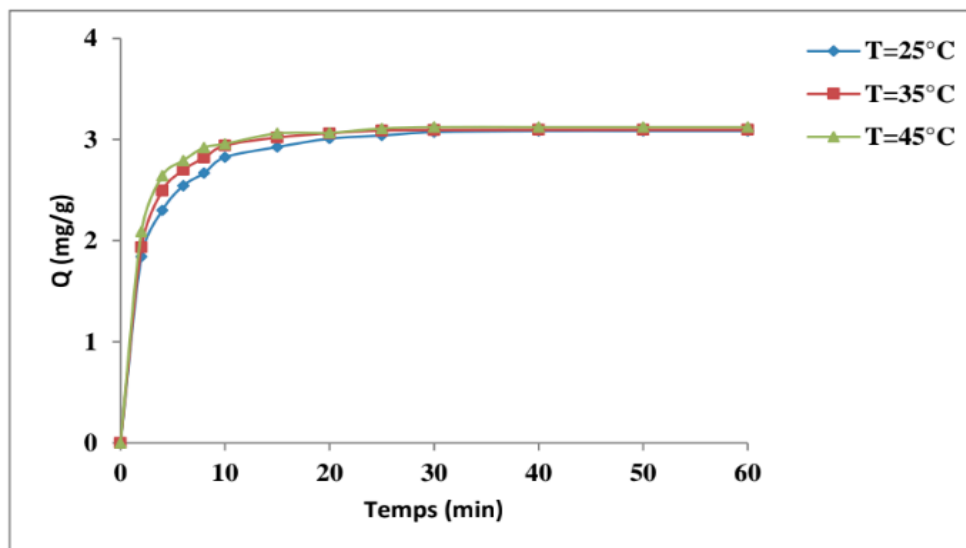


Figure V.11 : Influence de la température sur l'adsorption du VM sur les coquilles de noix ($m=3$ g/L, $C_0=10$ mg/L, $V_a=50$ tr/min et $pH=6,80$).

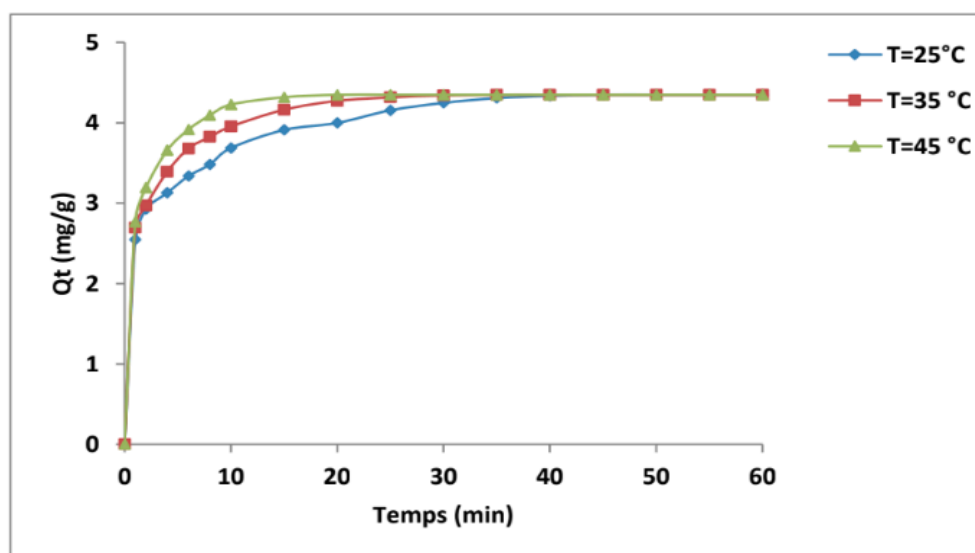


Figure V.12 : Influence de la température sur l'adsorption du Cr(VI) sur les coquilles de noix ($m=2,3$ g/L, $C_0=10$ mg/L, $V_a=50$ tr/min et $pH=1$).

Les figures (V.11 et V.12) montrent que l'augmentation de la température n'a aucun impact sur la capacité d'adsorption. Ce comportement peut s'expliquer par la destruction de certains sites actifs en détruisant leur liaison superficielle. Un résultat similaire a été trouvé par d'autres chercheurs [10 11].

IV.2.5 Effet de pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption des polluants, car il affecte directement la charge superficielle des adsorbants et la nature des espèces ioniques des adsorbats.

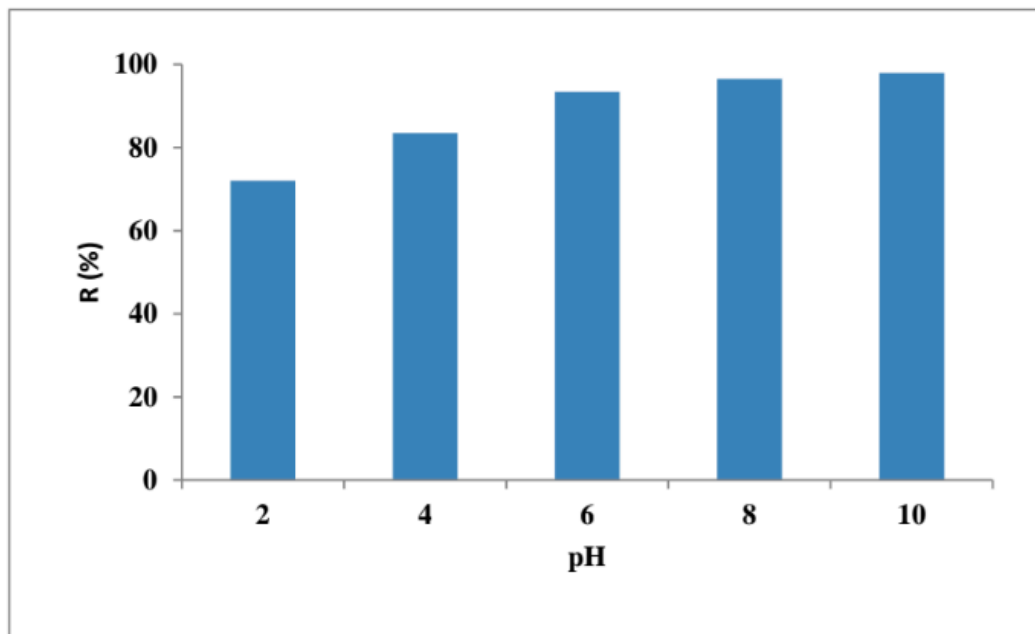


Figure V.13 : Influence de pH sur l'adsorption du VM sur les coquilles de noix
($m=3\text{g/L}$, $C_0=10\text{ mg/L}$, $V_a=50\text{ tr/min}$ et $T=25^\circ\text{C}$).

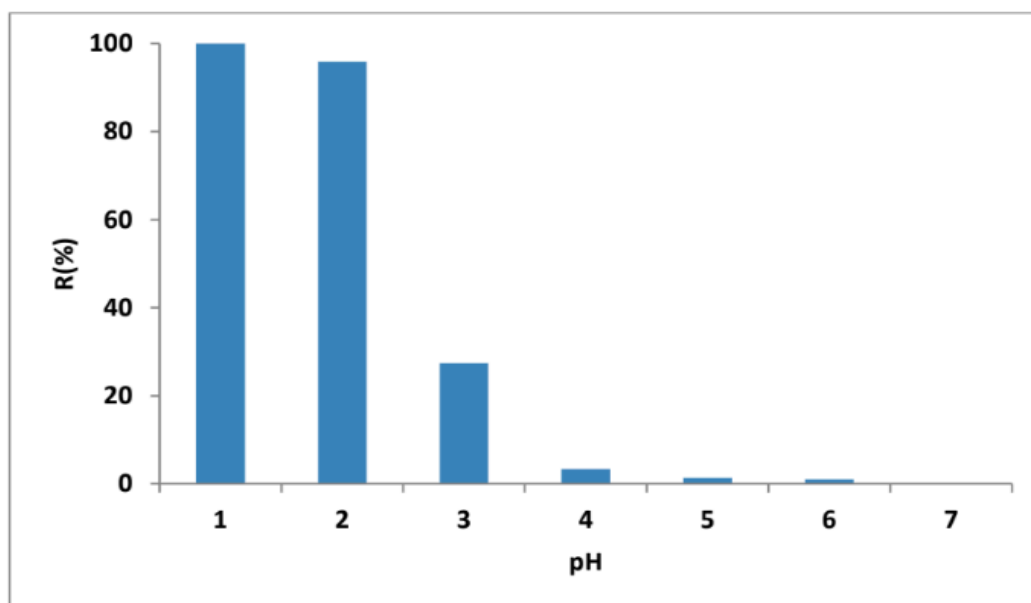
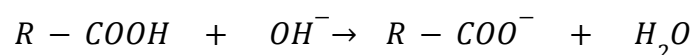
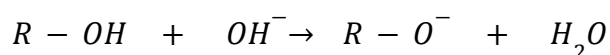
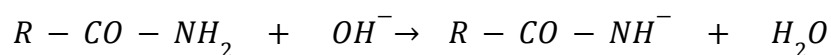
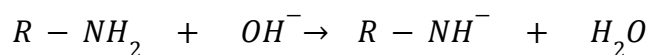
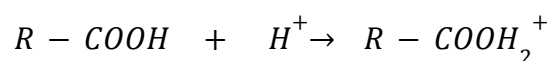
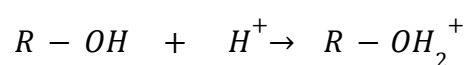
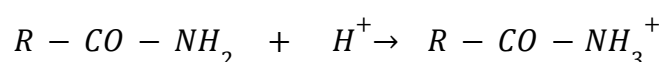
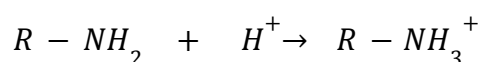


Figure V.14 : Influence de pH sur l'adsorption du Cr(VI) sur les coquilles de noix
($m=2,3\text{g/L}$, $C_0=10\text{ mg/L}$, $V_a=50\text{ tr/min}$ et $T=25^\circ\text{C}$).

Les figures (V.13, V.14) montrent que lorsque le pH de la solution augmente de 1 à 10, le pourcentage d'élimination passe de 72% à 97% pour le VM, et lorsque le pH de la solution diminue de 6 à 1, le pourcentage d'élimination passe de 0% à 100% pour le Cr(VI). Donc il est clair qu'une augmentation du pH favorise la formation des groupements $R - NH^-$, $R - CO - NH^-$, $R - O^-$, $R - COO^-$, donc une augmentation des charges électriques négatives à la surface des coquilles de noix qui conduit à une attraction électrostatique du VM (R^+ , Cl^-) en raison de sa charge positive en solution et une répulsion électrostatique du Cr(VI) en raison de sa charge négative en solution selon les équations suivantes :



Cependant, dans un milieu acide, les groupements fonctionnels amino, carboxylique, hydroxyle, etc. sont protonés, et par conséquent sa surface devient chargée positivement [12–14] donc une attraction électrostatique du Cr(VI) en raison de sa charge négative sous sa forme anionique prédominante HCrO_4^- et une répulsion électrostatique avec le VM qui inhibe l'adsorption, cela peut être exprimé par les réactions suivantes :



V.3 Cinétique d'adsorption

Les cinétiques de rétention décrivent les vitesses de réaction qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption [15]. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Les figures (V.15 et V.16) montrent respectivement les cinétiques d'adsorption de VM et le Cr(VI).

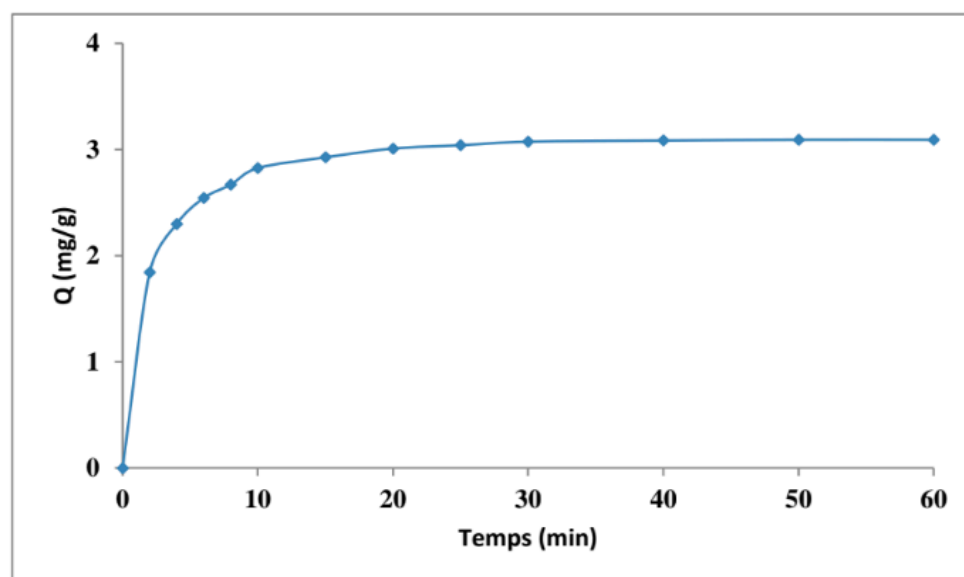


Figure V.15 : Cinétique d'adsorption de VM sur les coquilles de noix
($m=3\text{g/L}$, $C_0=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=6,80$ et $T=25^\circ\text{C}$).

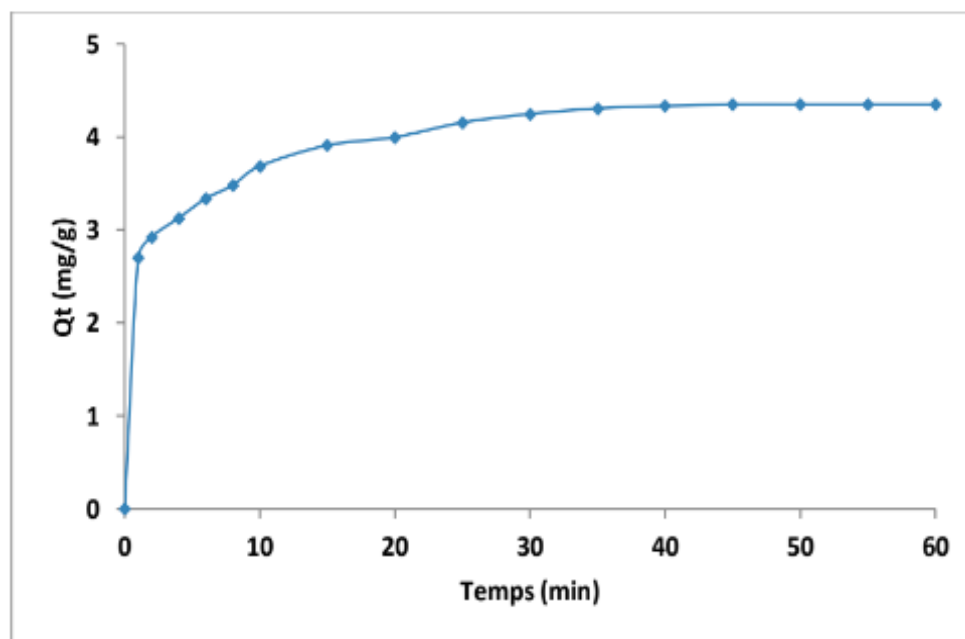


Figure V.16 : Cinétique d'adsorption de Cr(VI) sur les coquilles de noix ($m=2,3\text{g/L}$, $C_0=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=1$ et $T=25^\circ\text{C}$).

D'après l'allure de la courbe des Figure (V.15 et V.16), nous remarquons une forte fixation dès le début de processus de contact et l'équilibre est atteint au bout de 30 minutes de contact pour le VM et 35 minutes pour le Cr(VI). La rapidité d'adsorption, peut être expliquée par le fait qu'au début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps, à ce niveau, il y'a un pseudo-équilibre entre la vitesse d'adsorption et de désorption, l'adsorption devient relativement plus lente ce qui donne l'impression d'un équilibre.

Dans tous les tests d'adsorption, nous avons opté pour un temps de 60 minutes afin de nous assurer de l'établissement de l'équilibre entre les différentes phases.

V.3.1 Modèle de cinétique pseudo premier ordre

Les figures (V.17 et V.18) présentent respectivement les cinétiques du pseudo premier ordre pour le VM et le Cr(VI).

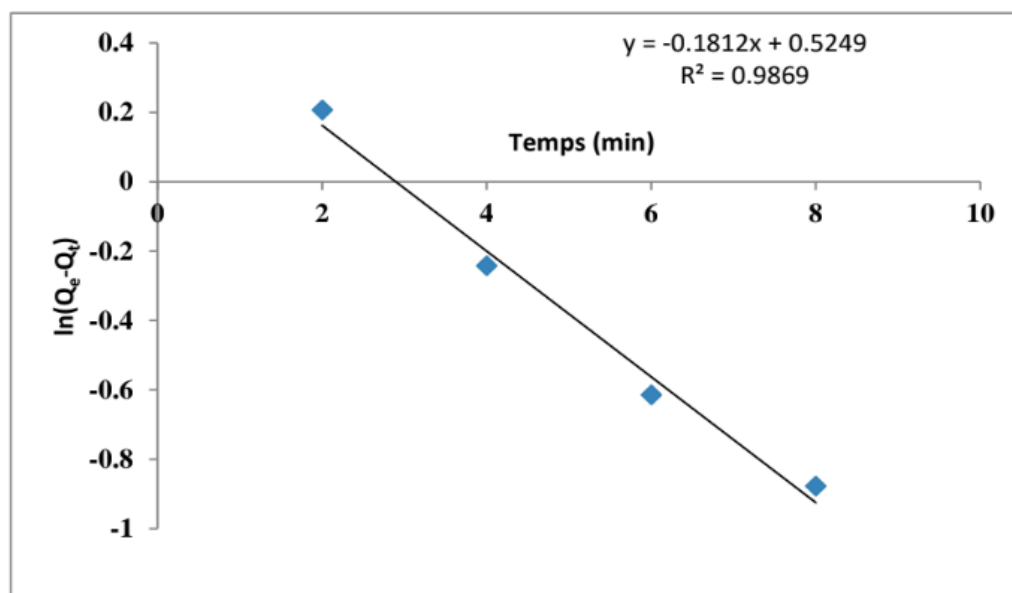


Figure V.17 : Modèle du pseudo premier ordre pour l'adsorption du VM sur les coquilles de noix ($m=3\text{g/L}$, $C_0=10\text{mg/L}$ et $T=25^\circ\text{C}$).

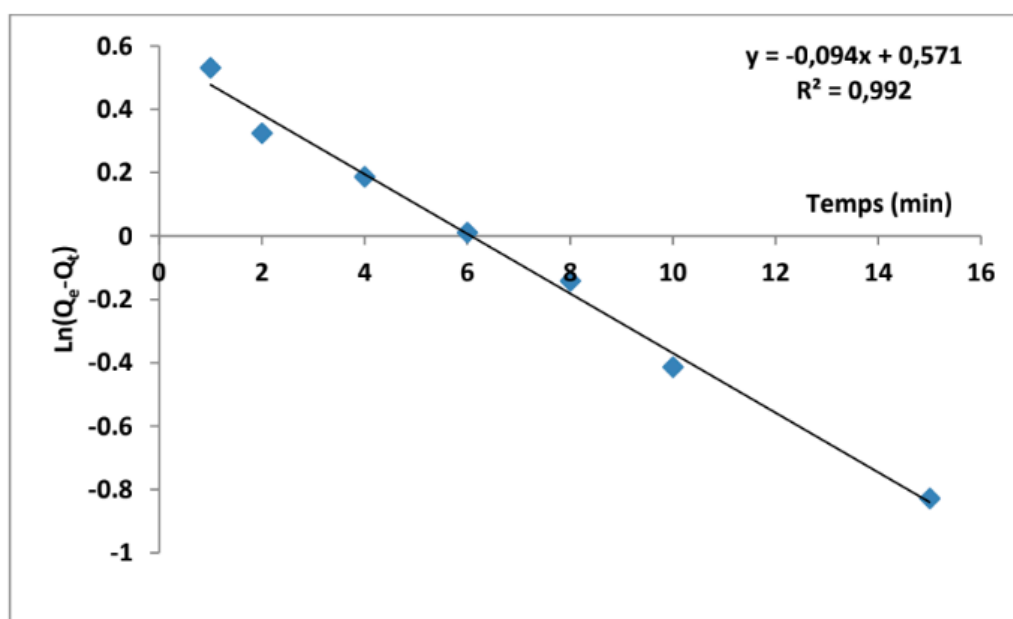


Figure V.18 : Modèle du pseudo premier ordre pour l'adsorption du Cr(VI) sur les coquilles de noix ($m=2,3\text{g/L}$, $C_0=10\text{mg/L}$ et $T=25^\circ\text{C}$).

V.3.2 Modèle de cinétique pseudo seconde ordre

Les figures (V.19 et V.20) illustrent respectivement les cinétiques du pseudo seconde ordre pour le VM et le Cr(VI).

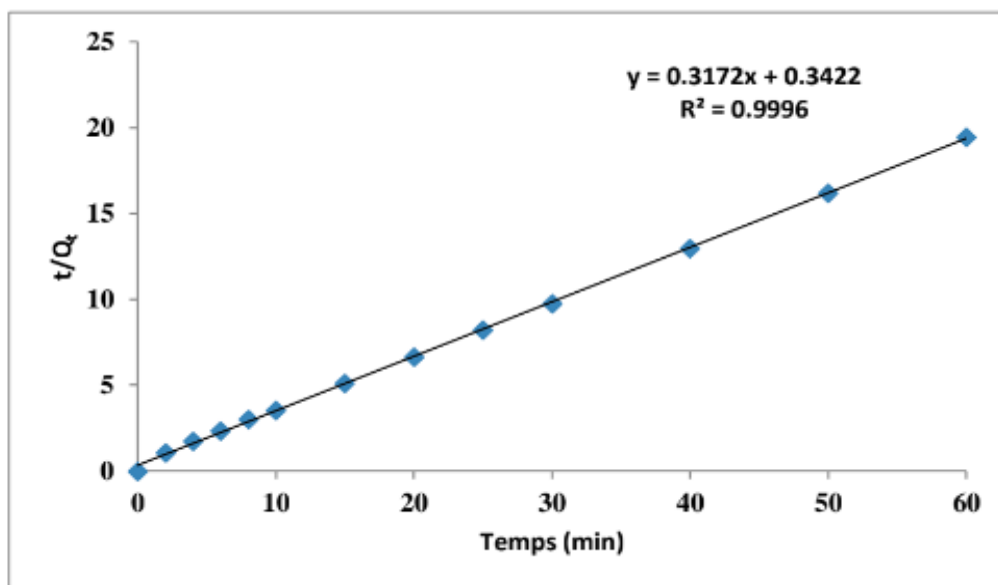


Figure V.19 : Modèle du pseudo second ordre pour l'adsorption du VM sur les coquilles de noix ($m=3\text{g/L}$, $C_0=10\text{mg/L}$ et $T=25^\circ\text{C}$).

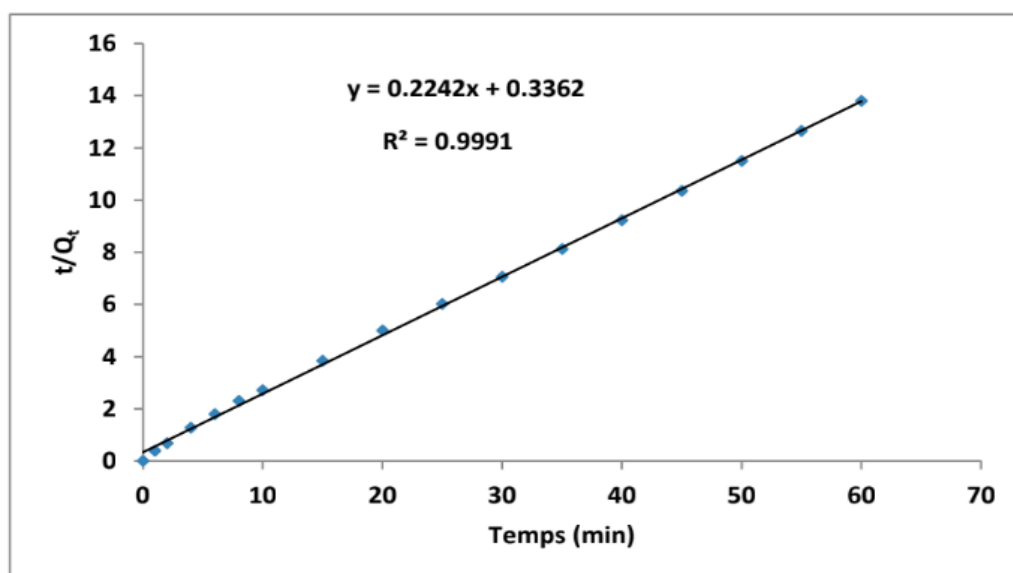


Figure V.20 : Modèle du pseudo second ordre pour l'adsorption du Cr(VI) sur les coquilles de noix ($m= 2,3\text{g/L}$, $C_0=10 \text{mg/L}$ et $T=25^\circ\text{C}$).

Tableau V.1 : Paramètres de la cinétique d'adsorption de VM et de Cr(VI) sur les coquilles de noix.

Polluants	Modèle						
	$q_{e, \text{exp}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	PPO			PSO		
		$q_{e, \text{cal}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	k_1	R^2	$q_{e, \text{cal}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	k_2	R^2
VM	3.073	1,688	0,181	0.986	3,154	0,293	0.999
Cr (VI)	4,347	1,770	0.094	0.992	4,464	0.149	0.999

L'étude des régressions linéaires présentés dans les Figures (V.17 et V.18) et les Figures (V.19 et V.20) représentée dans le Tableau (V.1) montre que les coefficients de corrélation (R^2) pour le modèle cinétiques PSO décrit mieux le processus d'adsorption de VM et Cr(VI) sur les coquilles de noix. En outre, les valeurs calculées théoriquement ($q_{e, \text{cal}}$) par ce modèle concordent très bien avec celles de l'expérimentation ($q_{e, \text{exp}}$).

V.4 Isotherme d'adsorption

L'établissement des isothermes d'adsorption, nous permet de calculer la quantité maximale adsorbée par le solide et aussi l'identification du type d'adsorption.

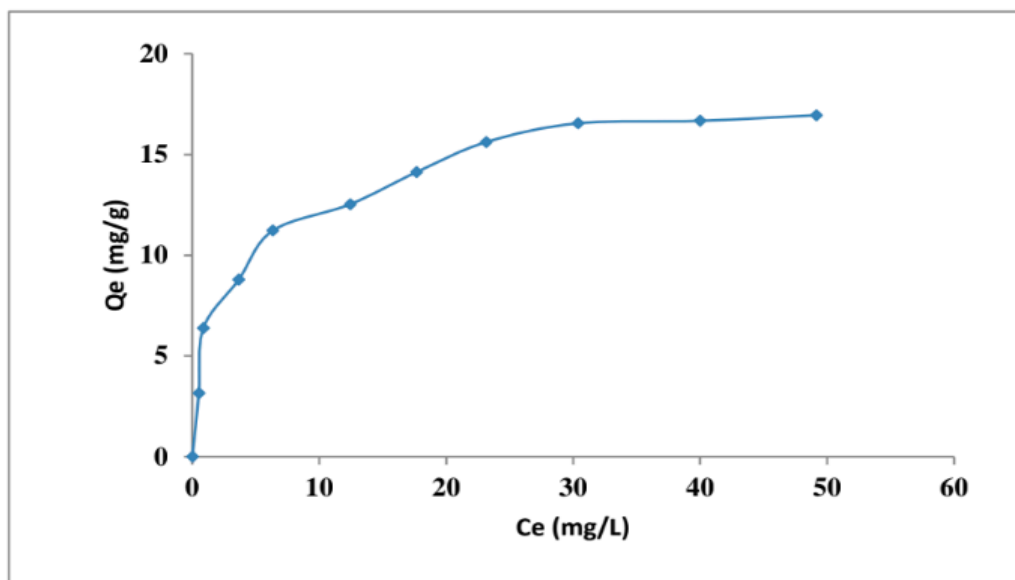


Figure V.21 : Isotherme d'adsorption du VM sur les coquilles de noix
($m=3\text{g/L}$, $T=25^{\circ}\text{C}$).

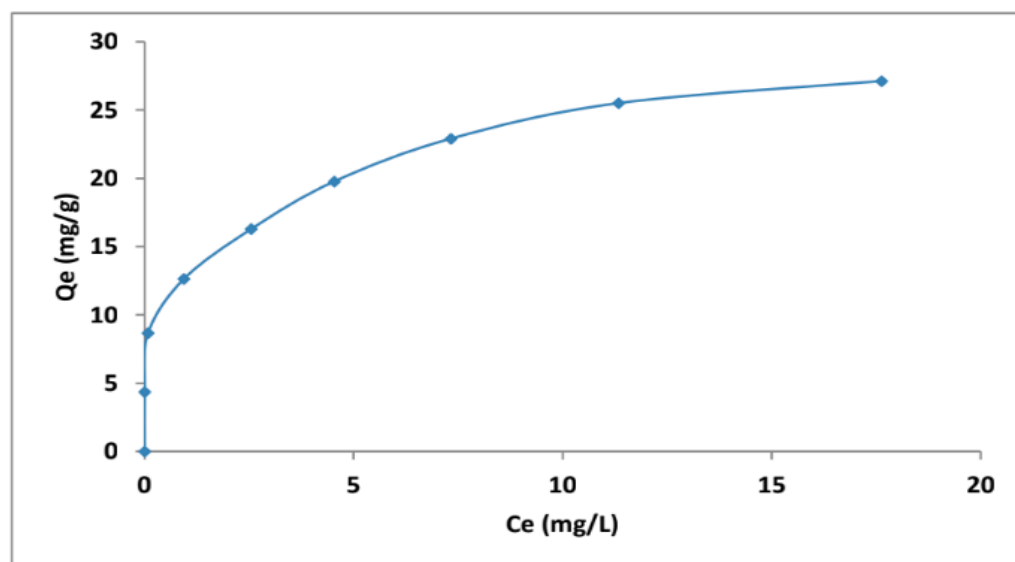


Figure V.22 : Isotherme d'adsorption du Cr(VI) sur les coquilles de noix
($m=2,3\text{g/L}$, $T=25^{\circ}\text{C}$).

Les résultats expérimentaux montrent que l'isotherme est de type L, qui correspond à la classification de Gilles [16 17], illustré par des courbes concaves caractéristiques de la saturation progressive de l'adsorbant, figure (V.21 et V.22).

V.4.1 Isotherme de Langmuir

Les résultats expérimentaux de l'élimination de VM et de Cr(VI) selon Langmuir sont illustrés dans les figures (V.23 et V.24).

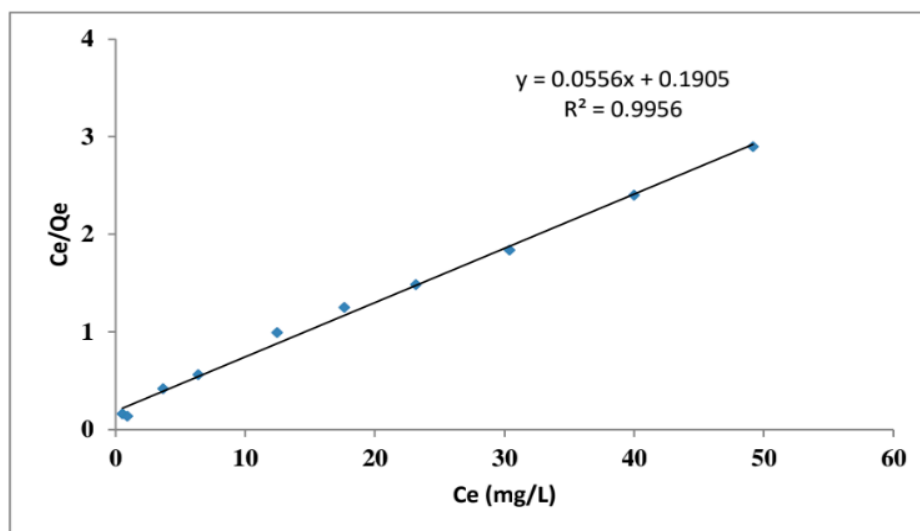


Figure V.23 : linéarisation de Langmuir pour le VM sur les coquilles de noix (m=3g/L, T=25°C).

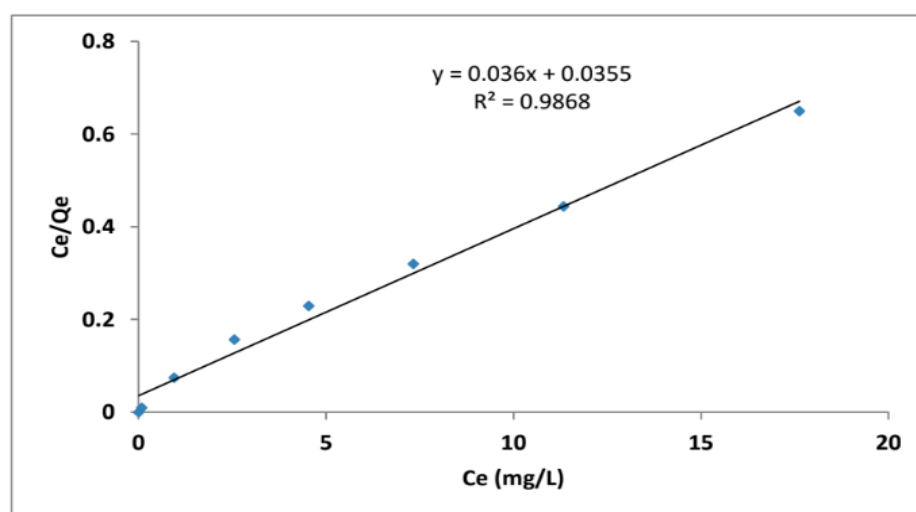


Figure V.24 : linéarisation de Langmuir pour le Cr(VI) sur les coquilles de noix (m=2,3 g/L, T=25°C).

Une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes d'une constante sans dimension appelée facteur de séparation R_L [18] (équation (V.1)) :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (V.1)$$

où C_0 est la concentration initiale de VM et le Cr(VI) (mg L^{-1}). La valeur de R_L a indiqué l'isotherme de type Langmuir. R_L valeur démontre que l'adsorption est de nature variable soit défavorable si $R_L > 1$, linéaire si $R_L = 1$, favorable si $0 < R_L < 1$ et irréversible si $R_L = 0$.

Tableau V.2 : Valeurs calculées du facteur de séparation R_L .

C_0	10	20	30	40	50
$R_L (VM)$	0.257	0.147	0.103	0.079	0.064
$R_L (Cr (VI))$	0.088	0.046	0.031	0.023	0.019

A partir des données calculées au Tableau V.2, le R_L est supérieur à 0 mais inférieur à 1 indiquant que l'isotherme de Langmuir est favorable.

V.4.2 Isotherme de Freundlich

Les résultats expérimentaux de l'élimination de VM et de Cr(VI) selon Freundlich sont illustrés dans les figures (V.25 et V.26).

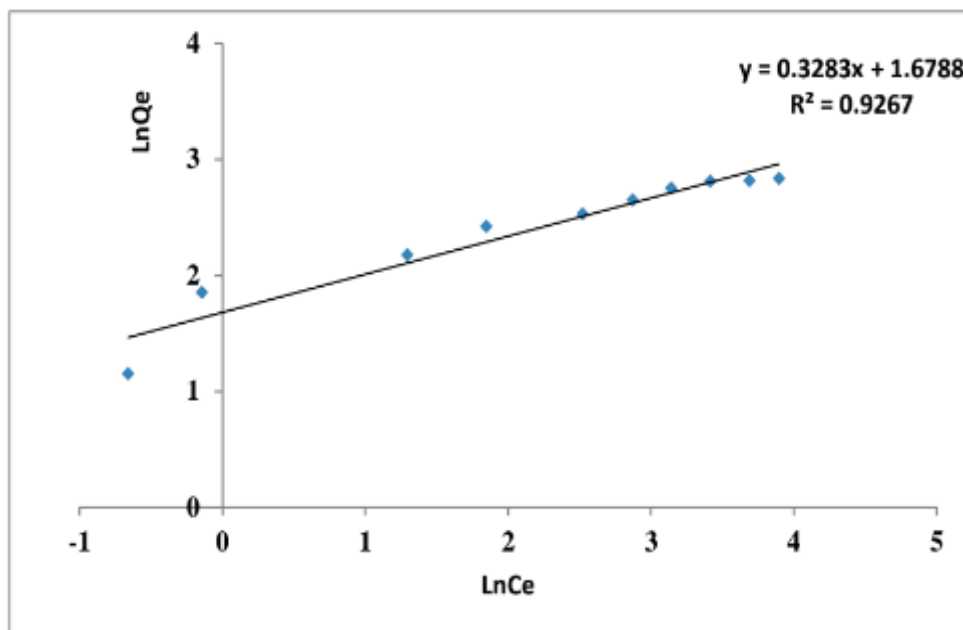


Figure V.25: linéarisation de Freundlich pour le VM sur les coquilles de noix ((m=3 g/L, T=25°C).

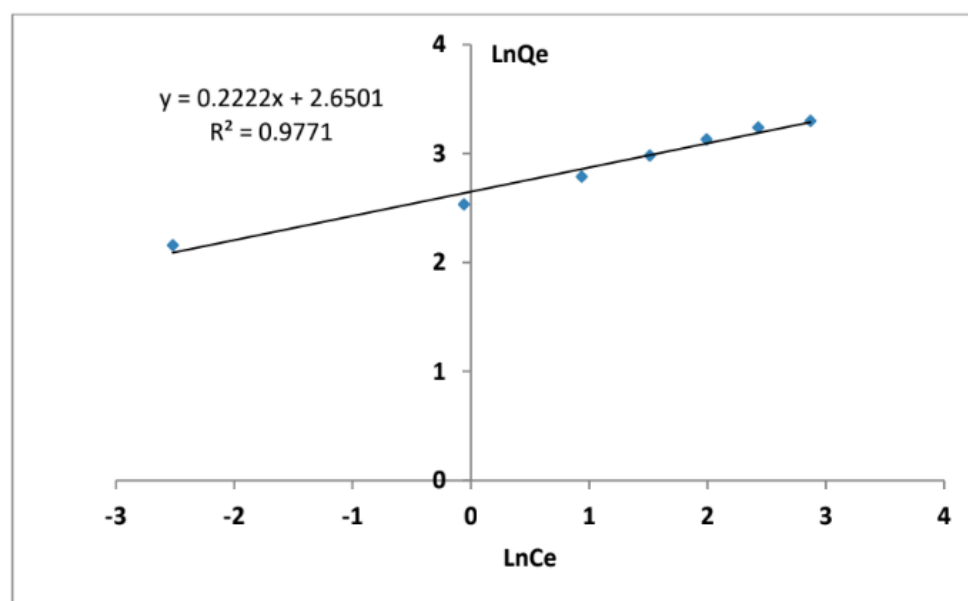


Figure V.26: linéarisation de Freundlich pour le Cr(VI) sur les coquilles de noix (m=2,3 g/L, T=25°C).

Tableau V.3 : Valeur des paramètres d'adsorption du VM et Cr(VI) sur les coquilles de noix.

		Modèle					
		Langmuir			Freundlich		
Polluants	$q_{e, exp}$ (mg/g)	$q_{e, cal}$ (mg/g)	K_L (mg/g)	R^2	1/n	k_F (mg/g)	R^2
VM	16.948	18.18	0.289	0,995	0.328	5.354	0,926
Cr(VI)	27.119	27,777	1.028	0,986	0.222	1.248	0.977

L'étude des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich, représentées respectivement par les figures (V.23 et V.24), (V.25 et V.26) et le tableau V.3, montre d'après la valeur de R^2 que le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour le VM et le Cr(VI). En outre, les valeurs calculées théoriquement ($q_{e, cal}$) par ce modèle correspondent très bien avec celles de l'expérimentation ($q_{e, exp}$).

Références bibliographiques

- [1] Ahmad. A., Ghazi. Z.A., Saeed. M., Ilyas. M., Ahmad. R., Khattak. A.M., IqbalA. A comparative study of the removal of Cr(VI) from synthetic solution using natural biosorbents, *New J. Chem.* 41 (2017) 10799–10807.
- [2] Ossman. M.E., Mansour. M.S., Fattah. M.A., Taha. N., Kiros. Y. Walnut shells and talc powder for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions, *Bulg. Chem. Commun.* 46 (2014) 629–639.
- [3] Zhu. C.S., Wang. P., bin Chen. W. Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: Peanut hull, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 739–746.
- [4] Gong. R., Sun. Y., Chen. J., Liu. H., Yang. C. Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull, *Dye. Pigment.* 67 (2005) 175–181.
- [5] Nandi. B.K., Goswami. A., Purkait. M.K. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *J. Hazard.* 161 (2009) 387–395.
- [6] Nandi. B.K., Goswami. A., Purkait. M.K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies, *Appl. Clay Sci.* 42 (2009) 583–590.
- [7] Karaca. S., Gürses. A., Açikyildiz. M., Ejder (Korucu). M. Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon, *Microporous Mesoporous Mater.* 115 (2008) 376–382.
- [8] Dogan. M., Alkan. V., Türkyilmaz. V., Özdemir. V. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite, *J. Hazard. Mater.* 109 (2004) 141–148.
- [9] Chakraborty. T.K., Islam. M.S., Zaman. S., Kabir. A.H.M.E., Ghosh. V. Jute (*Corchorus olitorius*) stick charcoal as a low-cost adsorbent for the removal of methylene blue dye from aqueous solution, *SN Appl. Sci.* 2 (2020) 765.
- [10]. Cherik. D., Louhab. K. A kinetics, isotherms, and thermodynamic study of diclofenac adsorption using activated carbon prepared from olive stones, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 39 (2018) 814–825.

- [11] Totani. R., Méthivier. C., Costa. D., Jaffrelot Inizan. T., Pradier. C.M., Humblot. V. Binding and 2D organization of arginine on Cu(1 1 0), *Appl. Surf. Sci.*, 509 (2020) 1–8.
- [12] Manera. C., Tonello. A.P., Perondi. D. Adsorption of leather dyes on activated carbon from leather shaving wastes: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies, *Environ. Technol.* 40 (2018) 2756–2768.
- [13] Bessashia. W., Berredjem. Y., Hattab. Z., Bououdina. M. Removal of basic fuchsin from water by using mussel powdered eggshell membrane as novel bioadsorbent : Equilibrium , kinetics , and thermodynamic studies, *Environ. Res.* 186 (2020) 109-484.
- [14] Józwiak. T., Filipkowska. U., Brym. S., Kopeć. L. Use of aminated hulls of sunflower seeds for the removal of anionic dyes from aqueous solutions, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 17 (2020) 1211-1224.
- [15] Gupta, Vinod K., Saleh, Tawfik A., Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene-an overview. *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.* 20 (5) (2013.), 2828–2843.
- [16] Giles. C.H., Smith. D., Huitson. A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Part I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (1974) (a) 755–765.
- [17] Giles. C.H., Dsilva. A.P., Easton. I.A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, Part II. Experimental interpretation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (1974) (b) 766–778.
- [18] Ayawei. N., Angaye. S.S., Wankasi. D., Dixon Dikio. E. Synthesis, characterization and application of Mg/Al layered double hydroxide for the degradation of Congo Red in aqueous solution, *Open J. Phys. Chem. Synth.*, 5 (2015) 56–70.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'étudier la capacité des coquilles de noix à décolorer les rejets textiles et à éliminer les métaux lourds. Nous évaluons également leur aptitude à adsorber le Vert de malachite et les ions de chrome hexavalent dans un milieu aqueux.

Les résultats tirés de cette étude démontrent que ce matériau adsorbant s'avère être une solution efficace et rentable pour le traitement des eaux usées.

Dans cette étude, notre premier objectif était de caractériser le changement textural et structural des matériaux en utilisant des méthodes physico-chimiques.

L'analyse physico-chimique des coquilles de noix révèle que ce matériau cellulosique est principalement composé de carbone et d'oxygène.

La structure de coquilles de noix montre que la paroi d'une cellule contient de nombreux pores qui favorisent la rétention des polluants.

L'analyse par diffraction des rayons X montre que le matériau utilisé est semi-amorphe.

La majeure partie de l'étude expérimentale s'est concentrée sur l'analyse de l'effet des paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale du VM et du Cr(VI), la température de la solution et le pH sur le processus d'adsorption. Les points clés de cette étude peuvent être résumés comme suit :

Grâce à notre étude sur l'optimisation de la masse de coquille de Noix, nous avons conclu que des concentrations de 3 g/L et 2,3 g/L sont suffisantes pour fixer respectivement le VM et le Cr(VI).

L'influence de la concentration montre que la quantité de VM et de Cr(VI) adsorbée augmente avec la concentration initiale. Cette évolution peut être expliquée par la présence d'un fort gradient de concentration en VM et en Cr(VI) entre la solution et la surface de l'adsorbant.

La quantité de VM adsorbée sur les coquilles de noix est maximale dans un environnement basique, tandis que pour le Cr(VI), elle est maximale dans un environnement acide.

Le processus d'adsorption est considéré comme athermique, ce qui signifie que la température n'affecte pas la capacité d'adsorption.

La cinétique d'adsorption de VM et de Cr(VI) sur les coquilles des noix présente deux phases distinctes. La première phase se caractérise par une adsorption rapide durant 15 minutes de contact, tandis que la deuxième phase se déroule plus lentement avant d'atteindre l'équilibre au bout de 30 minutes pour le VM et 35 minutes pour le Cr (VI).

Selon l'étude de modélisation, il a été démontré que la cinétique des deux polluants suit le modèle de pseudo-second ordre. De plus, les valeurs théoriques calculées par ce modèle

$(q_{e, cal})$ correspondent parfaitement à celles observées lors des expérimentations $(q_{e, exp})$.

Selon la classification de Gilles, l'isotherme d'adsorption est de type L pour le VM et le Cr(VI).

D'après les valeurs de R^2 , l'étude de modélisation des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich indique que le modèle de Langmuir convient le mieux pour le VM et le Cr(VI).

Après avoir terminé ce travail, nous suggérons les recommandations et les perspectives suivantes :

- Il serait intéressant d'étudier l'application de ces résultats à d'autres polluants.
- Activer le biomatériau avec des oxydes afin de l'utiliser dans un processus d'adsorption conjointement avec d'autres méthodes de traitement tels que l'oxydation avancée.
- Examiner l'effet d'autres paramètres.
- Développer un modèle dynamique pour le processus d'adsorption.
- Éliminer les composés toxiques des eaux usées dans des conditions réelles