

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



جامعة سعيدة – د. مولاي الطاهر UNIVERSITÉ DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR

كلية العلوم والتكنولوجيا Faculté des Sciences et Technologie

قسم علوم المادة Département de Science de la matière

MEMOIRE

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de master en **chimie**
Spécialité : **Chimie inorganique**

Intitulé :

Préparation d'un biomatériau à partir des coquilles des noix: Etude caractéristique et application.

Présenté par :

Hazab Halima & Naas Ikram

Soutenu le **22/06/2025**, devant le jury composé de :

Mr. Medjahed Baghdad	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Président
Mme. Zaoui Fatiha	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Encadrant
Mme. Ould Kada Zahra	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Examineur

Année universitaire 2024/2025

Remerciements

Avant tout, nous rendons grâce à Dieu, source de sagesse et de force, qui nous a guidés et soutenus tout au long de ce parcours. C'est grâce à Sa volonté que ce travail a pu aboutir.

*Nous exprimons notre profonde gratitude à notre encadrante Mme. **Zaoui Fatiha** pour sa disponibilité, ses conseils avisés et son accompagnement constant, qui ont grandement contribué à la réalisation de ce mémoire.*

*Nous remercions chaleureusement Mr. **Medjahed Baghdad**, professeur à la Faculté de Technologie de l'Université de Saïda, pour avoir présidé le jury avec bienveillance, ainsi que Mme. **Ould Kada Zahra**, maître de conférences classe A, pour l'attention portée à l'examen de ce travail et la qualité de ses remarques. Nous exprimons également nos remerciements aux enseignants du Département de Chimie de l'Université de Saïda, dont l'engagement et l'exigence ont marqué notre formation.*

Enfin, notre reconnaissance la plus sincère va à nos familles, pour leur amour, leur soutien inconditionnel et leur foi en nous. Merci à nos proches pour leur présence et leur encouragement constant.

À toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail, nous adressons nos remerciements les plus sincères.

Dédicace

À mes **chers parents**, vous êtes les racines profondes de tout ce que je suis. Par votre amour, vos sacrifices silencieux et vos prières constantes, j'ai pu avancer sur ce chemin.

Ce travail est un écho de votre grandeur.

À mes **frères**,

Présents à chaque étape, dans chaque silence et chaque réussite.

Votre soutien a été mon refuge, et votre confiance, ma force.

À ma sœur chère **Dr. Fatima**,

Ma complice fidèle et la lumière de mes jours, ta douceur et ton attention ont fait toute la différence dans mon parcours.

A **Rawane**, la fille de mon frère, qui n'est pas encore née, à toi, petite étoile qui n'a pas encore vu le jour, je dédie ce travail comme un engagement d'être un exemple et un mot d'amour avant même ta venue.

A ma **belle-sœur**,

Je te mentionne ici avec toute la considération que mérite ta place sereine au sein de notre famille.

À mon amie **chère Ilhem**,

Merci pour ta chaleur, ton aide sincère et ton écoute constante. Ta gentillesse a laissé une empreinte précieuse dans ce parcours.

Partager cette expérience avec toi a été agréable et fluide.

À toutes celles et ceux qui, de près ou de loin, ont accompagné cette aventure, merci du fond du cœur.

Hazab Halima

Je dédie ce travail à :

*A cœur vaillant rien d'impossible souhaitant que le fruit de nos efforts fournis
jour et nuit, nous mènera vers le bonheur fleur.*

*Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse dieu, le tout
puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.*

*A **ma mère** : la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas
cessé de m'encourager et de près pour moi tu as fait plus qu'une mère puisse
faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie leurs études.*

*A **mon père** : école de mon enfance, et qui a été mon ombre durant toutes les
années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie.*

*À m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger. Que dieu les garde et les
protège.*

*A mes adorables **sœurs et à mes frères**, a mes amies ; a tous qui me sont
chères ; a tous ceux qui m'aiment ; a tous ceux que j'aime*

Ikram

Résumé

Dans cette étude, nous avons examiné l'adsorption du colorant cationique Rhodamine B (RB) sur les coquilles de noix, un matériau adsorbant naturel et abondant. Les essais menés ont mis en évidence un taux d'élimination remarquable atteignant 98% (5.79 mg/g) à température ambiante, avec un temps optimal d'adsorption de 45min. L'impact de plusieurs paramètres expérimentaux, tels que le pH, la masse d'adsorbant, la concentration initiale en colorant et la température, a été soigneusement évalué. Les résultats expérimentaux ont également montré que l'adsorption de la Rhodamine B sur les coquilles de noix est un processus spontané ($\Delta G < 0$) et endothermique ($\Delta H > 0$). La cinétique d'adsorption suit le modèle du pseudo second ordre. L'étude de l'isotherme d'adsorption a montré que les modèles de Langmuir et de Freundlich décrivent bien le processus de l'adsorption de la RB sur la poudre des coquilles de noix.

Mots -clés: Adsorption, coquilles de noix, Rhodamine B, Cinétique, Environnement.

Abstract

In this study, we examined the adsorption of the cationic dye Rhodamine B (RB) onto walnut shells, a natural and abundant adsorbent material. The experiments conducted demonstrated a remarkable removal efficiency reaching 98% (5.79 mg/g) at room temperature, with an optimal adsorption time of 45 min. The impact of several experimental parameters, such as pH, adsorbent mass, initial dye concentration, and temperature, was carefully evaluated. The experimental results also showed that the adsorption of Rhodamine B onto walnut shells is a spontaneous process ($\Delta G < 0$) and endothermic ($\Delta H > 0$). The adsorption kinetics followed the pseudo-second-order model. The adsorption isotherm study revealed that the Langmuir and Freundlich models accurately describe the adsorption process of RB onto walnut shell powder.

Keywords: Adsorption, walnut shells, Rhodamine B, Kinetic, Environnement.

الملخص

في هذه الدراسة، قمنا بدراسة إمتزاز صبغة الرودامين B الكاتيونية على قشور الجوز والتي تعد مادة ماصة طبيعية وفعالة وبتكلفة منخفضة. أظهرت النتائج أن أفضل نسبة إزالة ملحوظة وصلت إلى 98 % (5.79 mg/g) عند درجة حرارة الغرفة، مع وقت إمتزاز مثالي قدره 45 دقيقة. تم تقييم تأثير عدة عوامل تجريبية مثل درجة الحموضة (pH) ، كمية المادة الماصة، التركيز الابتدائي للصبغة، ودرجة الحرارة بشكل دقيق. كما أظهرت النتائج التجريبية أن إمتزاز الرودامين B على قشور الجوز هو عملية تلقائية ($\Delta G < 0$) وماصة للحرارة ($\Delta H > 0$) تتبع حركية الإمتزاز لنموذج الرتبة الثانية، وأظهرت دراسة متساويات الإمتزاز أن نماذج Langmuir et Freundlich تصف بشكل جيد عملية إمتزاز RB على مسحوق قشور الجوز .

الكلمات المفتاحية : إمتزاز، قشور الجوز، رودامين B ، الحركية، البيئة.

Liste des figures

➤ Figure 1: Image de noix avec la brou et coquille.	12
➤ Figure 2: Pourcentage de la composition chimique des coquilles de noix .	13
➤ Figure 3: Différentes méthodes de modification des coquilles de noix .	16
➤ Figure 4: Diversité et application des pigments en poudre.	19
➤ Figure 5: Principaux groupes de colorants selon la classification chimique .	22
➤ Figure 6: Principaux groupes de colorants selon la classification tinctoriale .	22
➤ Figure 7: Dangers des rejets textiles .	24
➤ Figure 8: Structure moléculaire du Rhodamine B.	26
➤ Figure 9: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption .	28
➤ Figure 10 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux .	33
➤ Figure 11 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al .	37
➤ Figure 12: Structure d'une lignine .	39
➤ Figure 13: Matériel utilisé.	42
➤ Figure 14: Schéma représentative le procédé adsorption .	44
➤ Figure 15: Procédure de préparation de la poudre des coquilles de noix .	45
➤ Figure 16: Spectre des coquilles des noix a l'état brut.	46
➤ Figure 17: Spectre infrarouge coquilles des noix apres adsorption du Rhodamine B.	47
➤ Figure 18: Courbe de point de charge.	50
➤ Figure 19: Structure du Rhodamine B.	50
➤ Figure 20: Courbe d'étalonnage de colorant.	51
➤ Figure 21: Effet de temps sur l'adsorption.	52
➤ Figure 22: Effet de concentration sur l'adsorption.	53
➤ Figure 23: Influence de la masse sur l'adsorption.	53
➤ Figure 24: Influence du pH sur l'adsorption.	54
➤ Figure 25: Influence de la température sur l'adsorption	54
➤ Figure 26: Influence de la force ionique sur l'adsorption de colorant.	55
➤ Figure 27: Détermination des constantes des vitesses de pseudo 1er ordre de l'adsorption de Rhodamine B par les CN.	56
➤ Figure 28: Détermination des constantes des vitesses de pseudo 2 second ordre de l'adsorption.	57

➤ Figure 29: Modèle intra diffusion.	58
➤ Figure 30: Isotherme de Freundlich de la Rhodamine B par les coquilles de noix.	58
➤ Figure 31: Isotherme de Langmuir de la Rhodamine B par les coquilles de noix.	59
➤ Figure 32: Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Rhodamine B.	61

Liste des tableaux

➤ Tableau 1 : Travaux réalisés par les chercheurs (2018 – 2025).	4
➤ Tableau 2: Composition minérale en (mg/kg) .	14
➤ Tableau 3: Principaux groupements chromophores et aux chromes, classés par intensité croissante .	20
➤ Tableau 4: Caractéristiques de la rhodamine B .	26
➤ Tableau 5: Caractéristique de l'adsorption physique et chimique .	29
➤ Tableau 6: Réactifs chimiques utilisés.	42
➤ Tableau 7: Caractérisation FTIR coquilles de noix a l'état brut.	47
➤ Tableau 8: Caractérisation FTIR des coquilles de noix après adsorption du Rhodamine B.	48
➤ Tableau 9: Comparaison des Spectres Infrarouges avant et après l'adsorption.	48
➤ Tableau 10: Caractéristiques de la rhodamine B.	50
➤ Tableau 11: Constantes cinétique d'adsorption.	57
➤ Tableau 12: Constantes des deux isothermes d'adsorption.	59
➤ Tableau 13: Paramètres thermodynamique de Rhodamine B.	61

Liste des abréviations

- $\lambda_{\max}$: Longueur d'onde maximale.
- C : Concentration.
- C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat.
- C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre.
- CN : Coquilles de noix.
- ΔG° : Énergie libre d'adsorption.
- ΔH° : Enthalpie d'adsorption.
- ΔS° : Entropie d'adsorption.
- FTIR : Infrarouge à transformée de Fourier.
- K : Constante d'équilibre.
- K_L : Constante de Langmuir.
- k_1 : Constante de vitesse du pseudo-premier ordre.
- k_2 : Constante de vitesse du pseudo-deuxième ordre.
- K_f : Constante de Freundlich liée à la capacité d'adsorption.
- K_{int} : Constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire.
- m : Masse de l'adsorbant.
- Q : Quantité adsorbée à l'instant t (en min).
- $Q_{\max}$: Quantité maximale adsorbée.
- R (8,314 J/mol-K) : Constante des gaz parfaits.
- R (%) : Rendement d'adsorption.
- R^2 : Coefficient de corrélation.
- RB : Rhodamine B (colorant organique).
- T : Température de la solution.
- t : Temps de contact.
- V : Volume de la solution.

Sommaires

Remerciement

Dédicace

Résumé

Abstract

المخلص

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale 1

Chapitre I : Aperçus théoriques sur les coquilles des noix en tant que biomatériau 4

Introduction 4

I.1 Travaux réalisés par les chercheurs (2018 – 2025) 4

I.2 Source des noix 10

I.3 Structure de La noix 11

I.4 Préparation du matériau 12

I.5 Propriété des coquilles des noix 13

I.5.1 Propriété chimique des coquilles des noix : 13

I.5.1.1 Les composantes chimiques des coquilles des noix 13

I.5.1.2 Composition minérale 13

I.5.1.3 Point de charge nulle (pH_{pzc}) des coquilles 14

I.5.2 Propriétés physiques des coquilles de noix 14

I.5.2.1 Structure poreuse : 14

I.5.2.2 Surface spécifique : 15

I.5.3 Propriétés biologiques 15

I.5.3.1 Activité antioxydant 15

I.5.3.2 Activité antimicrobienne 15

I.5.3.3 Agents fertilisants 15

I.6 Modification des coquilles de noix 15

I.7 Application des coquille de noix dans divers domaine 16

I.7.1 Usages industriels 16

I.7.1.1 Élimination des matériaux dangereux 16

I.7.2 Usages alimentaires 17

I.7.2.1 Antioxydants naturels 17

I.7.2.2 Liqueur de coque de noix 17

I.7.3 Usages médicaux 17

I.7.3.1 Activités antimicrobiennes	17
I.7.3.2 Activité antifongique et conservatrice	17
I.7.3.3 Activités anticancéreuse	17
Conclusion	18
Chapitre II: Aperçus théorique sur les colorants	19
Introduction	19
II.1 Définition et structure	20
II.2 Classification des colorants	20
II.2.1 Classification chimique	21
II.2.2 Classification tinctoriale	21
II.3 Impact environnementale	23
II.3.1 Dangers à court terme	23
II.3.2 Danger à long terme	23
II.4 Utilisation des colorants	24
II.4.1 Applications industriels	25
II.4.2 Applications chimiques	25
II.4.3 Applications biologiques	25
II.5 Rhodamine B (RB), colorant étudié	25
II.5.1 Définition	25
II.5.2 Impact de la Rhodamine B	27
II.5.3 Utilisation de la Rhodamine B	27
Conclusion	27
Chapitre III: Généralités sur le phénomène d'adsorption	28
Introduction	28
III.1 Définition de l'adsorption	28
III.2 Types d'adsorption	29
III.2.1 Adsorption chimique (chimisorption)	29
III.2.2 Adsorption physique (physisorption)	29
III.3 Facteurs influençant l'adsorption	29
III.3.1 Condition opératoires	30
III.3.1.1 Température	30
III.3.1.2 pH de la solution	30
III.3.1.3 Vitesse d'agitation	30
III.3.1.4 Concentration des substances à adsorber	30
III.3.1.5 Temps de contact	31
III.3.1.6 Présence des espèces compétitives	31
III.3.2 Nature de l'adsorbat	31
III.3.3 Nature de l'adsorbant	31
III.4 Mécanisme d'adsorption	32

III.5	Modélisation des cinétiques d'adsorption	33
III.5.1	Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Pseudo-first-order):	34
III.5.2	Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre (Pseudo-second-order):	34
III.6	Isothermes d'adsorption	35
III.6.1	Modèle de l'isotherme de Langmuir	35
III.6.2	Modèle de l'isotherme de Freundlich	36
III.7	Classification des isothermes d'adsorption	36
III.8	Matériaux adsorbants	37
III.8.1	Adsorbants minéraux	37
III.8.1.1	Argiles	37
III.8.1.2	Zéolithes	37
III.8.1.3	Alumine activée	37
III.8.1.4	Gels de silice	38
III.8.2	Adsorbants organiques	38
III.8.2.1	Charbon actif	38
III.8.2.2	Bioadsorbants	38
III.8.2.3	Noix	39
III.8.2.4	Coquille de noix	39
	Conclusion	40
	Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix	41
	Introduction	41
IV.1	Matériels et verreries utilisés	41
IV.1.1	Verreries utilisés	41
IV.1.2	Matériels utilisés	41
IV.1.3	Réactifs chimiques utilisés	42
IV.2	Protocole expérimentale d'adsorption	43
IV.3	Préparation du biomatériau	45
IV.3.1	Coquille des noix	45
IV.3.2	Caractérisation physico-chimique du biomatériau	45
IV.4	Point de charge zéro du biomatériau	49
IV.5	Etude de l'adsorption du colorant	51
IV.5.1	Courbe d'étalonnage de colorant	51
IV.5.2	Etude paramétriques	51
IV.5.2.1	Etude cinétique	51
IV.5.2.2	Effet de concentration	53
IV.5.2.3	Effet de masse d'adsorbant	53
IV.5.2.4	Effet du pH de la phase aqueuse initiale	54
IV.5.2.5	Effet de température	54
IV.5.2.6	Effet de la force ionique	55

IV.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption	55
IV.6.1 Modèle du pseudo premier ordre	56
IV.6.2 Modèle du pseudo second ordre	56
IV.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire	57
IV.7 Isotherme d'adsorption	58
IV.7.1 Modèle de Freundlich	58
IV.7.2 Modèle de Langmuir	58
IV.8 Etude thermodynamique d'adsorption colorant sur CN	59
Conclusion générale	62
Références bibliographiques	

Introduction générale

Introduction générale

La pollution environnementale demeure l'un des défis les plus pressants de notre époque, en particulier la contamination de l'eau par les rejets industriels. Ce phénomène représente une menace sérieuse pour l'écosystème et la santé humaine. Parmi les secteurs industriels les plus concernés, l'industrie textile occupe une place prépondérante en tant que principal utilisateur de colorants, représentant environ 70% du marché mondial. Ce secteur génère près de mille milliards de dollars, soit environ 7% des exportations mondiales, tout en employant près de 35 millions de personnes à travers le globe [1,2].

Cependant, cette activité florissante a un coût environnemental important: les effluents textiles contiennent une quantité massive de colorants, représentant à eux seuls près de la moitié des rejets mondiaux [3]. Face à cette problématique croissante, il devient crucial de développer des solutions efficaces pour dépolluer les eaux, notamment en recourant à des matériaux naturels tels que les coquilles de noix.

En raison des graves problèmes environnementaux actuels, le traitement des eaux usées avant leur arrivée dans les rivières ou d'autres sources d'eau constitue une priorité à résoudre. Les eaux usées contiennent de nombreux composés organiques, notamment des produits pharmaceutiques, des colorants et des pesticides [4], [5]. Ces études se concentrent sur les colorants de toutes sortes, dont la source provient principalement des industries qui leur sont associées. Certains secteurs industriels, en particulier ceux liés au textile, sont particulièrement concernés en raison de la quantité importante d'eaux usées produites et des colorants industriels aux couleurs vives qui ne se lient pas complètement aux fibres lors du processus de teinture [6].

Les colorants possèdent des propriétés toxiques, mutagènes et cancérogènes et peuvent contaminer les sources d'eau. Ainsi, la vie aquatique et la santé humaine sont menacées en raison de l'utilisation généralisée des colorants industriels dans les industries du textile et de la teinture. L'industrie des colorants est la principale responsable de nombreux polluants, notamment des métaux lourds [7]. De plus, les colorants aux couleurs sombres sont particulièrement nuisibles aux organismes aquatiques [8].

Par conséquent, l'adsorption est considérée comme une méthode pratique et abordable pour

éliminer les polluants organiques et inorganiques des eaux provenant de diverses sources [9], [10], [11]. Comparée aux autres méthodes de traitement couramment utilisées, l'adsorption se distingue par sa grande efficacité, sa faible maintenance, sa facilité d'exploitation et sa flexibilité opérationnelle [12]. Elle constitue une alternative souhaitable.

Notamment lorsque l'adsorbant est facilement disponible. Le processus d'adsorption implique un phénomène appelé "captage de masse, qui transfère les substances chimiques de la phase liquide vers la phase solide. Plus la surface spécifique de l'adsorbant est grande, plus l'adsorption est efficace. C'est pourquoi les matériaux adsorbants sont généralement des matériaux poreux.

En conséquence de nombreux chercheurs ont étudié la faisabilité d'utiliser des matériaux abondants et peu coûteux pour la fabrication du charbon actif. Cette approche a conduit à un intérêt croissant pour la production de charbon actif à partir de matières premières renouvelables et moins coûteuses, telles que les déchets industriels et agricoles [13]. Cependant, le coût de production et de régénération du charbon actif commercial reste un facteur majeur en raison de son coût relativement élevé.

Parmi les matériaux adsorbants disponibles et variés, notre choix dans cette étude s'est porté sur les coquilles de noix en raison de leurs propriétés physiques et chimiques remarquables, qui en font un candidat prometteur pour le traitement des eaux. Quant aux polluants colorants, nous avons sélectionné le colorant "Rhodamine B" comme modèle d'étude.

Notre objectif est d'évaluer l'efficacité des coquilles de noix pour éliminer ce colorant des eaux, contribuant ainsi au développement de solutions écologiques durables pour le traitement de la pollution due aux colorants industriels.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres principaux :

Chapitre I: Ce chapitre aborde le cadre théorique de l'étude, en présentant un aspect théorique sur l'adsorbant utilisé, les coquilles de noix et l'adsorbat le Rhodamine B un colorant cationique ainsi qu'une synthèse sur les travaux impliquant ce matériau.

Chapitre II: Aperçus théorique sur l'adsorbat la Rhodamine B un colorant cationique.

Chapitre III: Ce chapitre est dédié au phénomène d'adsorption en lui-même, avec une étude approfondie des mécanismes d'adsorption, en mettant en lumière les paramètres opératoires,

la nature de l'adsorbant et les modèles cinétiques comme le modèle pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

Chapitre IV: Ce dernier chapitre comprend la partie expérimentale où sont présentées les procédures appliquées, suivies de l'analyse et de la discussion des résultats obtenus, en évaluant l'efficacité des coquilles de noix pour l'élimination du colorant "Rhodamine B" des eaux.

On termine par une conclusion et perspective.

Synthèse bibliographique

Chapitre I: Aperçus théoriques sur les coquilles des noix en tant que biomatériau.

Chapitre II: Aperçus théorique sur les colorants.

Chapitre III: Généralités sur le phénomène d'adsorption

Chapitre I:

**Aperçus théoriques sur les
coquilles des noix en tant que
biomatériau**

Chapitre I : Aperçus théoriques sur les coquilles des noix en tant que biomatériau

Chapitre I : Aperçus théoriques sur les coquilles des noix en tant que biomatériau

Introduction

Au cours des dernières années, l'intérêt pour le développement de matériaux innovants et efficaces dans le traitement des polluants organiques, en particulier les colorants industriels, s'est intensifié. Ces colorants représentent un défi majeur dans le traitement des eaux usées. L'utilisation de matériaux naturels présentant des propriétés absorbantes élevées apparaît comme une solution prometteuse dans ce contexte. Parmi ces matériaux, les coquilles de noix se distinguent par leur potentiel remarquable en tant qu'adsorbant, grâce à leur composition chimique et physique unique [14].

Ce chapitre vise à présenter une synthèse bibliographique complète sur le matériau adsorbant constitué des coquilles de noix. Il aborde d'abord les sources de ces coquilles, leur structure ainsi que les propriétés physico-chimiques qui les caractérisent. Ensuite, l'accent sera mis sur les modifications apportées pour améliorer leur capacité d'adsorption, en distinguant les modifications physiques et chimiques.

En outre, les colorants organiques seront examinés comme source majeure de pollution environnementale, en analysant leurs impacts et les stratégies de traitement conventionnelles.

I.1 Travaux réalisés par les chercheurs (2018 – 2025)

- Tableau 1 : Travaux réalisés par les chercheurs (2018 – 2025).

Chapitre I : Aperçus théoriques sur les coquilles des noix en tant que biomatériau

Année	Nom des auteurs	Titre du travail	Objectif	Résultats principaux	Sources
2018	Munmun Banerjee et al.	Cr(VI) adsorption by a green adsorbent walnut shell: Adsorption studies, regeneration studies, scale-up design and economic feasibility	Étudier l'adsorption du Cr(VI) par les coquilles de noix en tant que biosorbant vert, incluant la régénération, la conception à grande échelle et la faisabilité économique.	Adsorption efficace; modèle de Langmuir bien ajusté ($K_L=0.6754$ L/mg, $R^2=0.9996$); cinétique modèle Yan ($K_Y=5903.63$ mL/(mg-min), $R^2=0.9785$); meilleure adsorption à faible débit et faible concentration; régénération efficace par NaOH; processus économiquement viable.	Process Safety and Environmental Protection, Vol. 116, pp.693-702
	Abbas Akbarzadeh, et al.	Preparation of controlled porosity activated carbon from walnut shell for phenol adsorption	Préparer un charbon actif à porosité contrôlée à partir de coquilles de noix pour l'adsorption du phénol et analyser les effets des paramètres opératoires.	Capacité maximale 214 mg/g à 25 °C; adsorption suivant Langmuir; cinétique pseudo-second ordre; coût faible, facile à produire.	Desalination and Water Treatment, Vol. 130, pp.63-70
2019	Xiuguo Lu, et al.	Removal of Cd(II) from aqueous solution by	Synthétiser un biosorbant à partir de coquilles de	Adsorption améliorée grâce à l'échange ionique et à la forte densité de	Desalination and Water Treatment

Chapitre I : Aperçus théoriques sur les coquilles des noix en tant que biomatériau

		sulfur-functionalized walnut shell: adsorption performance and micro-structural morphology	noix fonctionnalisées au soufre pour éliminer le Cd(II) et étudier ses performances d'adsorption et sa morphologie.	groupes soufrés; $q_{\text{max}}=17,79$ mg/g (Langmuir); cinétique pseudo-second ordre; adsorption spontanée et exothermique.	t, Vol. 169, pp.322-332
	Qianqian Yin, et al.	Biochar produced from the co-pyrolysis of sewage sludge and walnut shell for ammonium and phosphate adsorption from water	Produire un biochar par co-pyrolyse de boues d'épuration et de coquilles de noix pour adsorber l'ammonium et le phosphate.	Capacité élevée: $\text{NH}_4^+=22,85$ mg/g et $\text{PO}_4^{3-}=303,49$ mg/g; adsorption contrôlée par diffusion intra et pseudo-second ordre adsorption exothermique/endothermique selon l'ion.	Journal of Environmental Management, Vol.249, 109410
2020	Zichao Li, et al.	Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations	Étudier l'adsorption des colorants Congo Red et Bleu de méthylène sur des charbons activés à partir de déchets d'ashitaba et de coquilles de noix, et interpréter les mécanismes physiques.	Adsorption influencée par la température et la nature du système; fortes interactions avec Congo Red; énergie d'adsorption entre 7,25 et 20,43 kJ/mol; adsorption physique et endothermique.	Chemical Engineering Journal, Vol.388, 124263
	Hossein Jalilvand, et al.	Adsorption of dimethyl sulfide from	Comparer l'adsorption du sulfure de	WSAC montre une capacité supérieure à PSAC; Ag^+ (6%)	Colloids and Surfaces

Chapitre I : Aperçus théoriques sur les coquilles des noix en tant que biomatériau

		model fuel on raw and modified activated carbon from walnut and pistachio shell origins: Kinetic and thermodynamic	diméthyle sur charbons activés issus de coquilles de noix et de pistache, et étudier la cinétique et la thermodynamique.	améliore significativement l'adsorption; adsorption physique confirmée par modèle pseudo-1er ordre; constantes de vitesse faibles.	A, Vol.593, 124620
2021		Metolachlor-adsorption on the walnut shell biochar modified by the fulvic acid and citric acid in water	Modifier un biochar de coquilles de noix avec des acides fulvique et citrique pour optimiser l'adsorption du métolachlore.	Capacité augmentée: FBC=99,01 mg/g, CBC=74,07 mg/g vs OBC=51,28 mg/g; meilleure performance et régénération pour FBC.	Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 9, Issue 5,106238
	Zejuan Wang, et al.	The superior adsorption capacity of boron-nitrogen co-doping walnut shell biochar powder for Au(III), Pt(IV), and Pd(II)	Synthétiser un biochar co-dopé B-N pour adsorber Au(III), Pt(IV) et Pd(II) et analyser les effets des conditions opératoires.	apacités élevées: Au=246,96 mg/g, Pt=108,8 mg/g, Pd=44,78 mg/g; adsorption chimique monocouche (Langmuir); cinétique quasi deux étapes; influencée par pH, force ionique, temps, température.	Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 9, Issue 6,106288

Chapitre I : Aperçus théoriques sur les coquilles des noix en tant que biomatériau

2022	Jinyuan Zhang, et al.	Potassium hydroxide-treated walnut shell residue biochar for wastewater treatment: phenol adsorption and mechanism study	Préparer un biochar activé par KOH à partir de résidus de coquilles de noix pour éliminer le phénol des eaux usées et étudier son mécanisme.	Surface BET-435,98 m ² /g, volume poreux=0,299 cm ³ /g; élimination du phénol 98,78% en 60 min; adsorption physique pseudo-1er ordre non linéaire.	Desalination and Water Treatment, Vol.254, pp.15-24
	Lu Liu, et al.	Metolachlor adsorption using walnut shell biochar modified by soil minerals	Modifier un biochar de noix par montmorillonite, illite et kaolinite pour optimiser stabilité et capacité d'adsorption du métolachlore.	Capacité max=68,49 mg/g (MBC); adsorption physique via H-bonds, π - π et interactions hydrophobes; meilleure stabilité thermique et chimique.	Environmental Pollution, Vol.308, 119610
2023	Pawan Kumar Rose, et al.	Congo red dye adsorption onto cationic amino-modified walnut shell: Characterization, RSM optimization, isotherms, kinetics, and mechanism studies	Synthétiser un adsorbant à base de coquilles de noix modifiées par des groupes amines cationiques pour éliminer Congo Red et optimiser via RSM.	Élimination maximale 94,12% par CMWS vs RWS; adsorption via liaisons H, remplissage des pores et forces électrostatiques; bonne régénération (82,18% après 3 cycles).	Groundwater for Sustainable Development, Vol.21, 100931

Chapitre I : Aperçus théoriques sur les coquilles des noix en tant que biomatériau

	Liu Yang, et al.	High-performance sorbents from ionic liquid activated walnut shell carbon: an investigation of adsorption and regeneration	Préparer charbons activés par liquides ioniques pour adsorber la ciprofloxacine et étudier la régénération.	Surfaces spécifiques élevées (1302-2214 m ² /g); adsorption quasi totale (~100% à 40 °C); régénération efficace sur 10 cycles; performances supérieures aux méthodes classique.	RSC Advances , Vol. 13, Issue 33, pp.22744 -22757
2024	Ouafa Tobbi, et al.	Cost-effective walnut shell biosorbent for efficient Cr(VI) removal from water: Batch adsorption and optimization using RSM-BBD.	Transformer les coquilles de noix en biosorbant pour éliminer le Cr(VI); optimiser les facteurs (pH, dose, Co, temps) par RSM-BBD.	Élimination Cr(VI)=100% après optimisation; R ² =0,999; meilleure cinétique PSO; isothermes Freundlich et R-P; adsorption spontanée (AG<0) et exothermique (ΔH<0).	Desalination and Water Treatment, Vol.320, 100783
	Caixia Sun, et al.	The adsorption mechanism and optimal dosage of walnut shell biochar for chlorantraniliprole	Étudier le biochar de coquilles de noix pour l'adsorption/désorption du pesticide CAP, déterminer la dose optimale dans le sol.	Meilleur ajustement Langmuir (mono-couche); interactions π-π, électrostatiques et H-bonds. Transformation isotherme S→L. Dose optimale 5% (m/m) WSB dans le sol pour contrôler CAP.	Heliyon, Vol.10, Issue 20, e39123

Chapitre I : Aperçus théoriques sur les coquilles des noix en tant que biomatériau

2025	Riyi Lin, et al.	Effects of B-doping on the physicochemical structure and CO ₂ adsorption property of the walnut shell bio-char.	Étudier effet du dopage B et de l'activation sur la structure et l'adsorption du CO ₂ .	Structure microporeuse dominante; capacité CO ₂ augmentée de 76,7% par rapport au biochar non dopé; bonnes performances cycliques.	Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol.189, 107114
	Hasan M. Agha, et al.	Loading walnut shell powder into polymeric matrix of chitosan for enhanced cationic methyl violet 2B dye removal: Process optimization and adsorption mechanism.	Incorporer poudres de noix dans matrice de chitosane pour optimiser l'adsorption du MV 2B en utilisant Box-Behnken.	Capacité max=103,3 mg/g; modèle Freundlich et PSO; adsorption via forces électrostatiques, π - π et liaisons H; bonne réutilisation (5 cycles).	Int. J. of Biological Macromolecules, Vol.319, Part 1, 145208

I.2 Source des noix

La coquille de noix constitue un sous-produit abondant de l'industrie agroalimentaire, généralement rejeté comme déchet. Toutefois, en raison de sa structure rigide, de sa stabilité chimique, et de son caractère biodégradable, elle suscite un intérêt croissant en tant que biomatériau valorisable, notamment dans le domaine du traitement des eaux usées par adsorption [15].

Le choix de ce type de résidu d'agricole s'inscrit dans une démarche de valorisation durable et économie circulaire, visant à transformer des déchets lignocellulosique en ressources

Chapitre I : Aperçus théoriques sur les coquilles des noix en tant que biomatériau

fonctionnelle à faible coût, tout en contribuant à la réduction de l'impact environnemental des rejets industriels [16].

I.3 Structure de La noix

La noix est un fruit sec à coque produit principalement par le noyer, appartenant à la famille des juglandacées. Elle présente une structure morphologique complexe et bien organisée, composée de trois couches principales : l'enveloppe externe verte (le brou), la coquille lignifiée (le péricarpe dur), et enfin l'amande interne (cerneau), partie comestible située à l'intérieur de la coquille. Cette amande est elle-même divisée en deux lobes symétriques, séparés par une fine cloison rigide. Elle présente une forme singulière, constituée de plis profonds et de sillons qui rappellent fortement l'aspect du cerveau humain [17].

Le brou, qui entoure la noix fraîche, n'est pas consommé mais peut-être utilisé comme teinture naturelle pour le bois ou les tissus. La coquille dure mesure généralement entre 4 et 5 cm de long et 3 à 4 cm de large [17]. En plus de sa valeur alimentaire, le noyer est cultivé pour la qualité de son bois, et la coquille de noix peut également être valorisée comme biocombustible. En général, les noix atteignent leur maturité entre fin septembre et fin octobre, période durant laquelle le brou se fissure naturellement pour libérer la coquille [17].

Aux États-Unis, plus de 99 % des noix de Californie sont cultivées dans les sols fertiles de la vallée centrale. Sur le plan international, les noix californiennes représentent à elles seules environ 60 % de la demande mondiale. Les calibres les plus courants varient en +30 mm, +32/34 mm et +34/36 mm [17].

Chapitre I : Aperçus théoriques sur les coquilles des noix en tant que biomatériau



Figure 1: Image de noix avec la brou et coquille.

I.4 Préparation du matériau

La préparation des coquilles de noix en tant que biosorbant suit plusieurs étapes méthodiques permettant d'optimiser leurs propriétés physico-chimiques [18].

I.4.1 Nettoyage: les coquilles sont d'abord lavées abondamment à l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés superficielles telles que la poussière et les résidus organiques et les particules indésirables [18].

I.4.2 Séchage: le matériau est ensuite séché dans une étuve à une température comprise entre 60° c et 105° c pendant plusieurs, dans le but d'éliminer toute l'humidité résiduelle susceptible d'affecter l'adsorption [18].

1.4.3 Broyage: une fois séchés, les coquilles sont broyées mécaniquement pour réduire leur taille, ce qui permet d'augmenter la surface de contact et de faciliter les étapes ultérieures [18]

I.4.5 Tamisage : le matériau broyé est ensuite tamisé pour obtenir une granulométrie uniforme adaptée à l'application souhaitée en adsorption [18].

Chapitre I : Aperçus théoriques sur les coquilles des noix en tant que biomatériau

I.5 Propriété des coquilles des noix

I.5.1 Propriété chimique des coquilles des noix :

I.5.1.1 Les composantes chimiques des coquilles des noix

D'après différentes études, les composés lignocellulosiques représentent environ 70% de la biomasse totale parmi différents types de biomasses végétales ou ligneuses [19].

Les principaux constituants des coquilles de noix sont comparables à ceux des biomasses ligneuses, comprenant la lignine, la cellulose, l'hémicellulose et les tanins. Il a été rapporté que la composition chimique approximative des coquilles de noix est de 50,3% de lignine, 22,4% d'hémicellulose, 23,9% de cellulose et 3,4% de cendres [20].

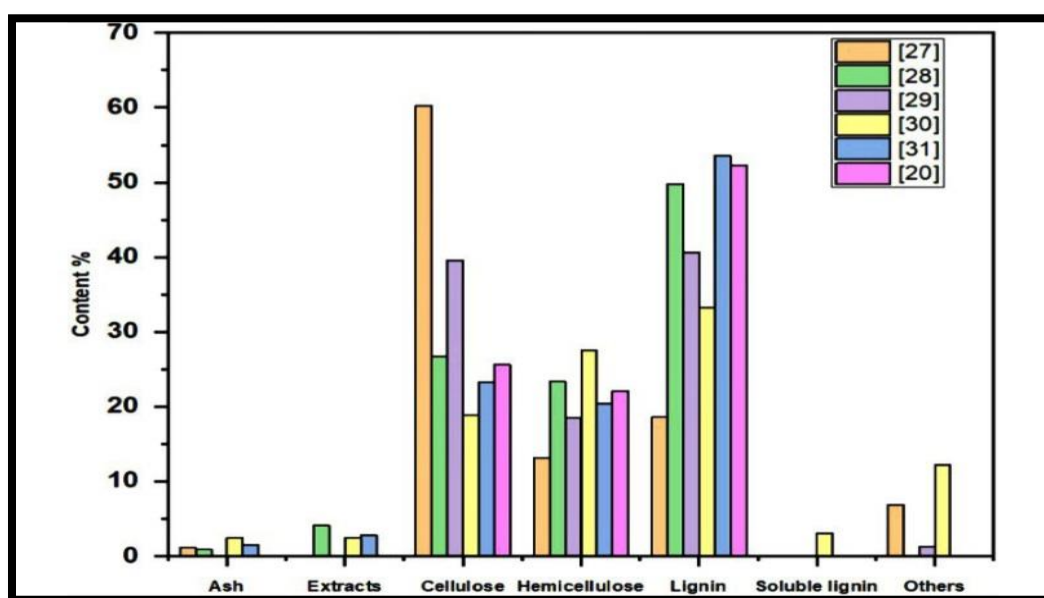


Figure 2: Pourcentage de la composition chimique des coquilles de noix [14].

I.5.1.2 Composition minérale

Les coquilles de noix contiennent également des éléments minéraux importants tels que le calcium, le potassium, le magnésium et le fer. Ces composants minéraux contribuent à la stabilité structurelle et aux propriétés physico-chimiques des matériaux biosorbants dérivés des coquilles de noix [14].

Chapitre I : Aperçus théoriques sur les coquilles des noix en tant que biomatériau

➤ Tableau 2: Composition minérale en (mg/kg) [14].

Elements	Concentration (mg/kg)
Na	554
K	5202
Ca	9081
Mg	1283
P	691
S	791
Fe	3095
Cu	6.2
Zn	18
Mn	111
B	29.7
Mo	9.9

I.5.1.3 Point de charge nulle (pH_{pzc}) des coquilles

La charge de surface d'un adsorbant, issue des équilibres acido-basiques, est influencée par le pH ainsi que par la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Le point de charge nulle correspond au pH pour lequel la surface de l'adsorbant devient électriquement neutre. Lorsque le pH est inférieur à cette valeur (pH_{pzc}), la surface devient globalement positive, ce qui favorise l'adsorption des anions [21].

I.5.2 Propriétés physiques des coquilles de noix

I.5.2.1 Structure poreuse :

Les coquilles de noix possèdent une structure poreuse de type mésoporeux, pouvant être améliorée par des traitements physiques ou chimiques (activation thermique, acide ou alcaline). Cette porosité permet de maximiser les sites actifs disponibles pour l'interaction avec les colorants. [14]

Chapitre I : Aperçus théoriques sur les coquilles des noix en tant que biomatériau

I.5.2.2 Surface spécifique :

Mesuré généralement par la méthode BET, varie selon les conditions de préparation. Après activation, elle peut atteindre jusqu'à $1434 \frac{m^2}{g}$ (zhou et al, 2021).

Ce qui confère aux coquilles de noix une capacité d'adsorption comparable à certains charbons actifs [14].

I.5.3 Propriétés biologiques

I.5.3.1 Activité antioxydant

Les acides pyroligneux obtenus à partir des coquilles de noix agissent comme antioxydants, surtout quand ils sont extraits à haute température avec un peu de soude (NaOH), ce qui les rend très efficaces contre les radicaux libres. [22].

I.5.3.2 Activité antimicrobienne

Ils tuent certaines bactéries grâce aux acides et aux phénols qu'ils contiennent, surtout quand la production se fait entre 310 et 550 °C [22].

I.5.3.3 Agents fertilisants

Ils nourrissent les plantes en améliorant leurs protéines et leur activité enzymatique, même en petites quantités, ce qui en fait un bon engrais nature [22].

I.6 Modification des coquilles de noix

De nombreuses mesures ont été mises en œuvre pour modifier les propriétés physico-chimiques des coquilles de noix (CN). L'activation physique et chimique ne se contente pas d'améliorer les propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant, mais elle élargit également les applications des bio-adsorbants à plusieurs domaines en dehors du traitement des eaux. Cette amélioration se manifeste par l'augmentation des groupes fonctionnels, de la surface spécifique et du volume des pores.

Pour finir, l'activation physique est la méthode de modification la moins employée [14].

Chapitre I : Aperçus théoriques sur les coquilles de noix en tant que biomatériau

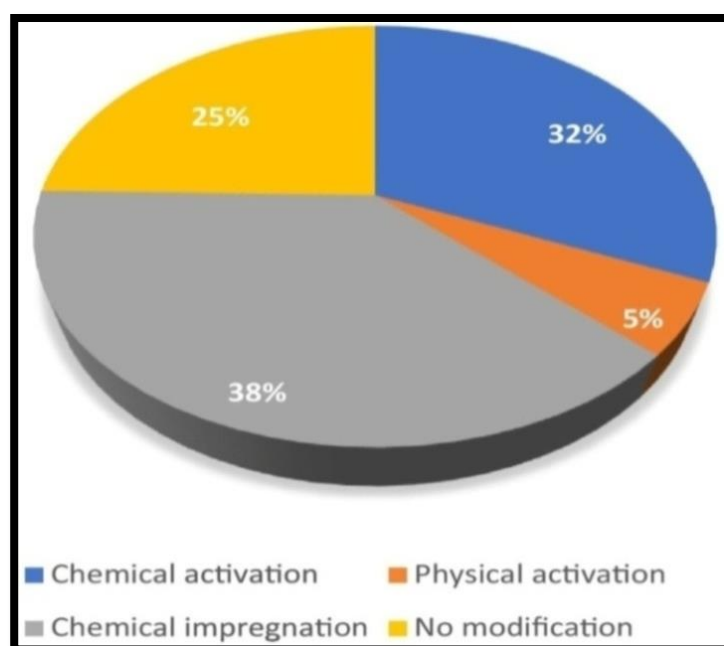


Figure 3: Différentes méthodes de modification des coquilles de noix [14].

I.7 Application des coquille de noix dans divers domaine

I.7.1 Usages industriels

I.7.1.1 Élimination des matériaux dangereux

➤ Élimination des colorants

Des recherches ont montré que les coquilles de noix peuvent adsorber efficacement des colorants tels que le Rouge Basique 46 (BR 46) et le Lanaset Red G. L'optimisation des conditions d'adsorption a été réalisée à l'aide de modèles prédictifs comme les réseaux de neurones artificiels (ANN) et la programmation génétique (GEP). Les groupes fonctionnels hydroxyles et carboxyles jouent un rôle clé dans le processus. Une capacité maximale de 66,45 mg/g a été enregistrée pour le BR 46, et une adsorption de 17,8 mg/g a été obtenue pour le phénol avec les coquilles de noix vertes, selon le modèle de Langmuir.[23]

➤ Élimination des métaux lourds

Les coquilles de noix sont également efficaces pour éliminer des métaux toxiques tels que le

Chapitre I : Aperçus théoriques sur les coquilles des noix en tant que biomatériau

chrome hexavalent (Cr(VI)) et le cadmium (Cd(II)). Une efficacité d'adsorption de 97.3% pour le Cr(VI) à pH= 1 a été rapportée. Les cinétiques suivaient les modèles de Freundlich modifié et Elovich. Pour le Cd(II), une adsorption maximale de 96,11% a été obtenue à pH 7 avec une concentration de 0,8 g/L, selon les isothermes de Langmuir et Freundlich. Le mécanisme impliqué combine réduction chimique et adsorption [23].

I.7.2 Usages alimentaires

I.7.2.1 Antioxydants naturels

Les coquilles de noix réduisent l'oxydation des huiles et améliorent la conservation des viandes. Elles sont une alternative efficace, naturelle et peu coûteuse aux antioxydants synthétiques. [23].

I.7.2.2 Liqueur de coque de noix

Produite par macération des fruits verts, cette liqueur est riche en composés phénoliques. Sa composition varie selon le cultivar, la récolte et le taux d'éthanol [23].

I.7.3 Usages médicaux

I.7.3.1 Activités antimicrobiennes

Les extraits de coquilles de noix et leurs nanoparticules d'argent montrent une action antibactérienne et répulsive contre les nématodes et bactéries pathogènes (*E. coli*, *S. aureus*). [25].

I.7.3.2 Activité antifongique et conservatrice

L'extrait de coque verte inhibe des champignons comme *Candida albicans* et agit comme agent antimicrobien naturel, surtout en solution aqueuse [23].

I.7.3.3 Activités anticancéreuse

Des composés de *Juglans regia* (juglanones, triterpènes, flavonoides) présentent une forte cytotoxicité contre les cellules cancéreuses, sans effet sur les cellules normales. [23].

Chapitre I : Aperçus théoriques sur les coquilles des noix en tant que biomatériau

Conclusion

Ce premier chapitre a permis de poser les bases théoriques nécessaires pour appréhender l'utilisation des coquilles de noix en tant que matériau adsorbant. À travers une revue bibliographique complète, nous avons exploré les origines et les caractéristiques structurelles de ce biomatériau, ainsi que ses propriétés physico-chimiques et biologiques.

En outre, nous avons abordé les différentes modifications, tant physiques que chimiques, visant à améliorer l'efficacité d'adsorption des coquilles de noix.

Chapitre II:

Aperçus théorique sur les colorants

Chapitre II: Aperçus théorique sur les colorants

Introduction

L'utilisation des colorants remonte à plus de 4000 ans, où ils servaient à teindre des œuvres d'art Créées à cette époque. À l'origine, les colorants naturels étaient extraits de plantes ou d'animaux, tel que les fruits, les fleurs, les racines, etc. L'indigo figure parmi les premières teintures connus utilisées par l'homme.

Un tournant majeur, à au lieu en 1856, lorsque le jeune chimiste britannique William perlain synthétis a le tout premier colorant artificiel, connu sous le nom « mauve ». Cette découverte marqua le début de la synthèse de plus de 5000 colorants artificiels, donnant naissance à une industrie florissante générant des milliards de dollars.

Les colorants synthétiques sont largement préférés aux colorants naturels, en raison de leur meilleure tenue et de leur brillance accrue. Cependant, le rejet des colorants dans l'environnement représente un problème environnemental, préoccupant. Leur présence dans les eaux usées, même à de très faible concentration, est facilement détectable et souvent indésirables. De nombreuses études ont mis en évidence les effets nocifs de ces substances sur la santé humaine [24].



Figure 4: Diversité et application des pigments en poudre.

II.1 Définition et structure

Le colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et colore ce dernier en s'y dissolvant et/ou en se dispersant. Elle présente deux propriétés spécifiques et indépendantes l'une de l'autre : la couleur, et la capacité à se fixer sur un support tel qu'un textile.

Les matières colorantes se distinguent par leur aptitude à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée, que ce soit par réflexion sur un corps, par transmission ou par diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante comprend le chromogène, c'est-à-dire l'arrangement complet d'atomes responsable de la couleur observée. Plus la capacité du groupe chromophore à céder un électron est grande, plus la couleur perçue sera intense.

Par ailleurs, certains groupes d'atomes présents dans le chromogène peuvent renforcer que modifier la couleur produite par le chromophore ce sont les groupes aux chromes [17].

- Tableau 3: Principaux groupements chromophores et aux chromes, classés par intensité croissante [18].

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

II.2 Classification des colorants

Classification des colorants : Les colorants peuvent être classés en fonction de leur structure chimique ainsi que de leur mode d'application sur divers substrats tel que les textiles, les produits alimentaires ou encore le papier [17].

II.2.1 Classification chimique

La classification des colorants basée sur leur structure chimique est considérée comme la plus pertinente, en raison des nombreux avantages qu'elle offre. Elle permet, entre autres, d'identifier aisément les colorants appartenant à un même groupe présentant des propriétés communes. À titre d'exemple, les colorants azoïques, connue pour leur forte intensité, et les colorants anthraque ioniques, réputés plus coûteux mais moins puissant.

De plus, cette approche repose sur un nombre limité de groupes chimiques (environ une douzaine), ce qui en facilite l'usage. Il s'agit également du système de classification le plus couramment employé tant par les chimistes spécialisés dans les colorants synthétiques que par les technologues en coloration. Ainsi, il devient plus simple d'associer certains termes comme « jaune azoïque », « rouge anthraquinone », ou « bleu de phtalocyanine » [17].

II.2.2 Classification tinctoriale

La classification tinctoriale, quant à elle, est particulièrement utile aux professionnels du secteur, notamment les teinturiers, car elle leur permet de mieux cerner les caractéristiques des colorants utilisés.

En effet, pour une application optimale, il est essentiel de connaître des paramètres comme la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité avec le type de fibre sélectionnée ainsi que les mécanismes de fixation.

Les classes tinctoriales sont principalement définies par la nature des auxochromes.

Les différentes catégories de colorants, selon les classifications chimiques et tinctoriales, sont illustrées dans les figures 5 et 6 Pour ce genre d'industrie. Les différentes classes tinctoriales de ces colorants sont définies de par leurs auxochromes.

Les principales classes de colorants selon la classification chimique et tinctoriale sont présentées sur les figures 5 et 6 [17].

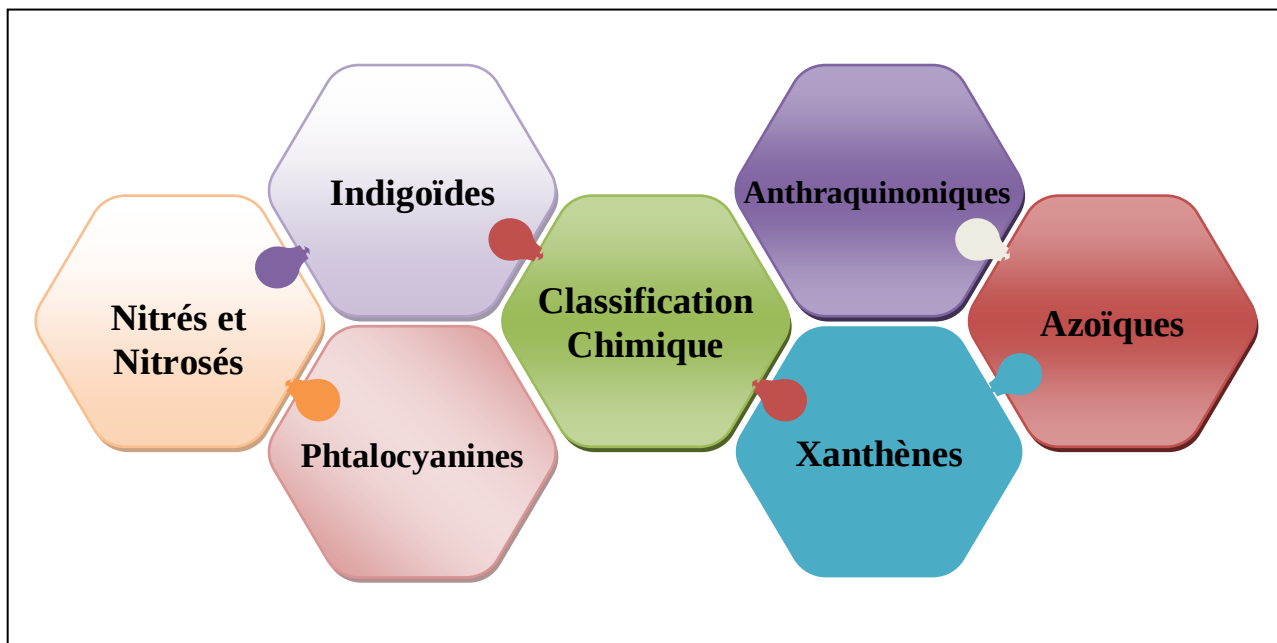


Figure 5: Principaux groupes de colorants selon la classification chimique [17].

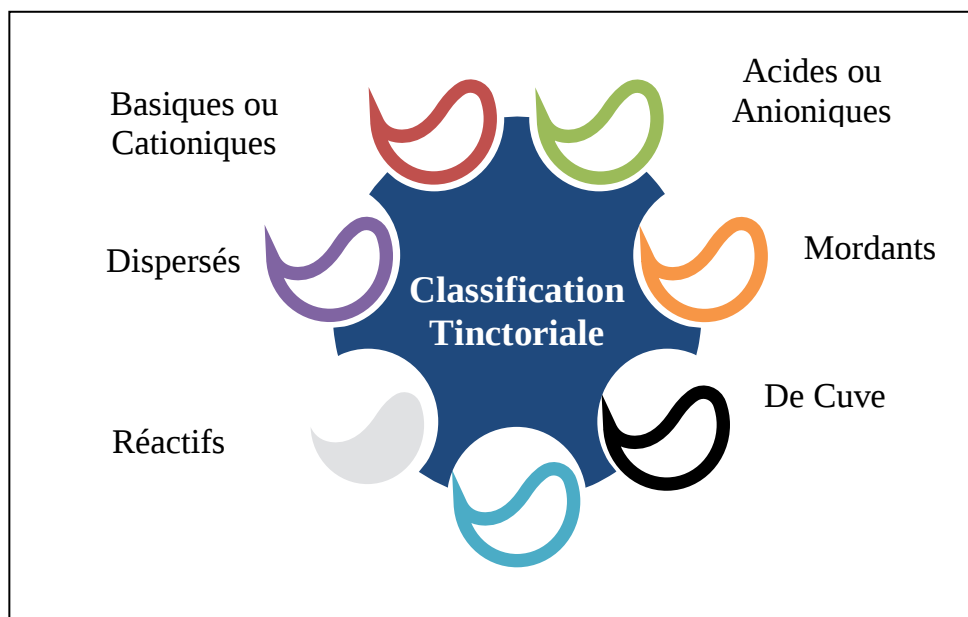


Figure 6: Principaux groupes de colorants selon la classification tinctoriale [17].

II.3 Impact environnementale

II.3.1 Dangers à court terme

- **Eutrophisation :**

Sous l'effet de l'activité microbienne, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Lorsque ces ions sont présents en excès, ils peuvent devenir toxique pour la faune aquatique et nuire à la qualité de l'eau potable. Leur assimilation par des plantes aquatiques favorites, une prolifération incontrôlée, menant à un appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans sa zone profonde des eaux stagnantes ou des cours d'eau.

- **Sous-oxygénation :**

L'apport massif de matières organiques dans le milieu aquatique, notamment par des rejets ponctuels, perturbe les mécanismes naturels de l'autorégulation. La dégradation de seulement 07 à 08 mg de matière organique par des micro-organismes suffit à consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau, entraînant un déséquilibre important de l'écosystème.

- **Couleur turbidité odeur :**

L'accumulation des substances organiques dans l'eau génère des nuisances telles que des goûts désagréables, une prolifération bactérienne et les odeurs pestilentielles et une coloration anormale. Une coloration devient visible à l'œil nu des unes concentrations de 5×10^{-5} g / L. Certains colorants perturbent également la transmission de la lumière dans l'eau, compromettant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [17].

II.3.2 Danger à long terme

- **Persistance:**

Les colorants organiques de synthèse sont difficiles à éliminer par les voies naturelles de dégradation biologique. Leur persistance est étroitement liée à leur structure chimique : les composés insaturés sont généralement moins persistants que les saturés, tandis que les hydrocarbures aromatiques demeurent les plus résistants à la dégradation.

- **Bioaccumulation :**

Lorsqu'un organisme est incapable d'éliminer ou de métaboliser une substance absorbée, celle-ci s'accumule progressivement. Les épices situées au sommet de la chaîne alimentaire, y compris l'être humain, peuvent ainsi présenter des niveaux de contamination bien supérieurs à

ceux détectés dans le milieu aquatique initial.

- **Cancérogénicité :**

Bien que la plupart des colorants ne soient pas directement tonique, certaines de leurs métabolites peuvent l'être, en particulier, des effets mutagènes, tératogène ou cancérigène peuvent apparaître à la suite de leur dégradation par exemple, les amines issues des colorants azoïque ou les produits dérivés des triphénylméthanes sont reconnus pour leur potentiel cancérogène.

- **Normes et réglementation :**

Réglementation relative aux rejets d'eaux usées devient de plus en plus stricte. On Algérie, la norme 06-141 encadre les rejets d'effluents textiles dans les milieux hydrique.

Certaines substances à haut risques sont encadrées par la législation européenne, voire par des réglementations nationales imposant aux industriels des obligations visant à protéger la santé publique et l'environnement [17].

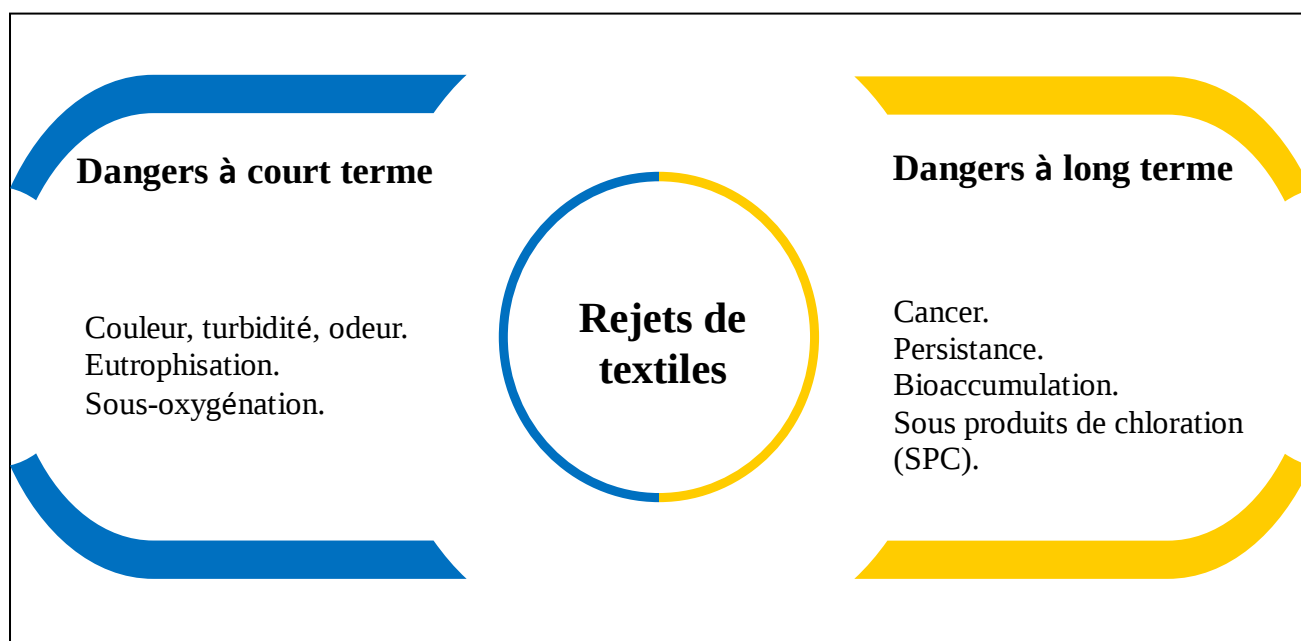


Figure 7: Dangers des rejets textiles [21].

II.4 Utilisation des colorants

Les colorants jouent un rôle essentiel dans divers domaines de notre vie quotidienne, notamment dans l'industrie, la chimie et la biologie.

II.4.1 Applications industriels

- **Bâtiment** : peintures, matériaux de construction, céramiques ...
- **Plasturgie** : pour colorer les polymères et les plastiques technique.
- **Cosmétique** : pour la formulation de maquillage, soins et parfums.
- **Agroalimentaire** : en tant qu'additifs colorant et parfois comme agents de conservation.

II.4.2 Applications chimiques

Les colorants jouent un rôle crucial en tant qu'indicateurs visuels pour suivre l'évolution des réactions chimiques, soit à l'œil nu, soit à l'aide d'un spectrophotomètre. Ils sont utilisés, notamment dans :

- Les indicateurs de pH.
- Les indicateurs redox.
- Les indicateurs de complexométrie [24].

II.4.3 Applications biologiques

En biologie cellulaire, les colorants sont utilisés pour observer les structures internes des cellules au microscope. Certains colorants, sensibles au potentiel électrique, sont employés en neurobiologie pour suivre l'activité des neurones [24].

II.5 Rhodamine B (RB), colorant étudié

II.5.1 Définition

La Rhodamine B est un colorant de base de formule globale $C_{28}H_{31}N_3ClO_3$, développé en 1887 par Ceresole. Il est utilisé comme colorant textile et du papier, en tant que pigment, et en tant que réactif de coloration pour la détection des graisses et des huiles [24].

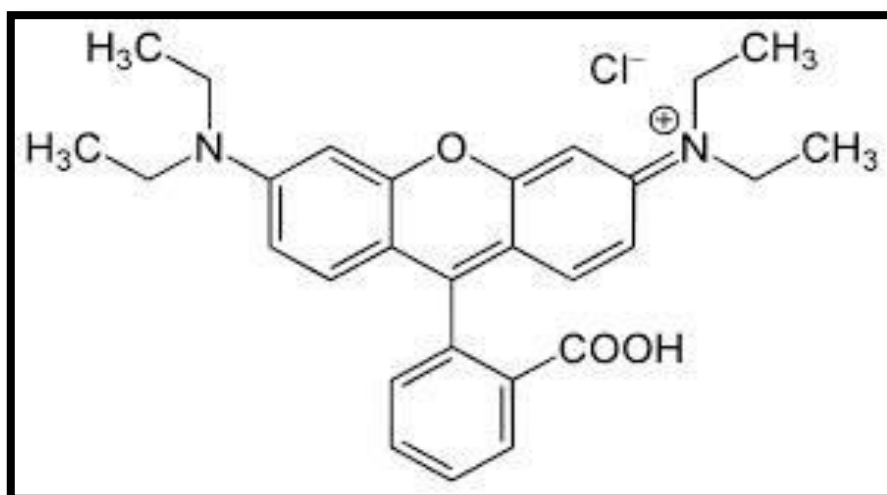


Figure 8: Structure moléculaire du Rhodamine B.

➤ Tableau 4: Caractéristiques de la Rhodamine B [24].

Nom commercial	Rhodamine B
Nom selon l'IUPAC	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Formule brute	$C_{28}H_{31}N_3ClO_3$
Masse molaire (g/mol)	479,01
λ_{max} (nm)	554
Famille	Colorant cationique
Point de fusion (°C)	210-211

II.5.2 Impact de la Rhodamine B

Malgré ses nombreuses applications, la Rhodamine B présente des risques sanitaires et environnementaux importants. Elle peut provoquer des irritations de la peau, des yeux, du système respiratoire et du système digestif chez l'être humain et les animaux. En plus de ces effets immédiats, elle est capable de réagir sous l'effet de la lumière pour produire des composés toxiques. Des études ont également démontré son potentiel cancérigène ainsi que ses effets de toxicité chronique sur les organismes vivants [25].

II.5.3 Utilisation de la Rhodamine B

La Rhodamine B est largement utilisée dans divers secteurs industriels en raison de sa forte intensité colorante et de sa stabilité chimique. Elle est principalement employée dans la teinture des textiles, du papier, du savon, du cuir, ainsi que dans certaines applications de l'industrie pharmaceutique. Cette large gamme d'utilisations fait de la RB l'un des colorants synthétiques les plus couramment utilisés dans les procédés industriels nécessitant une coloration efficace [26].

Conclusion

Ce chapitre a permis de souligner l'importance de la problématique liée aux polluants organiques.

Chapitre III:

Généralités sur le phénomène d'adsorption

Chapitre III: Généralités sur le phénomène d'adsorption

Introduction

Dans ce chapitre, nous aborderons de manière scientifique et rigoureuse le phénomène d'adsorption, considéré comme l'un des processus physico-chimiques fondamentaux largement utilisés dans le traitement des polluants. Par la suite, nous examinerons les facteurs influençant le processus d'adsorption, en traitant notamment des conditions opératoires essentielles telles que la température, qui affecte de manière significative l'énergie cinétique des molécules, et le pH de la solution, influençant la réactivité des surfaces et des ions. Nous analyserons également l'impact de la concentration des substances à adsorber et du temps de contact sur la capacité d'adsorption, ainsi que l'effet de la présence d'espèces compétitives pouvant entraver l'adsorption [27].

III.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface fondamental dans le traitement des eaux usées. Elle se définit comme un processus physico-chimique par lequel des composants d'une solution gazeuse ou liquide s'accumulent à la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant, par le biais de liaisons physiques ou chimiques. Les molécules retenues sur cette surface sont appelées adsorbat. Ce processus est particulièrement efficace pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants présents dans les eaux résiduaires, grâce à sa capacité à capter les contaminants à l'interface solide/liquide ou solide/gaz [27].

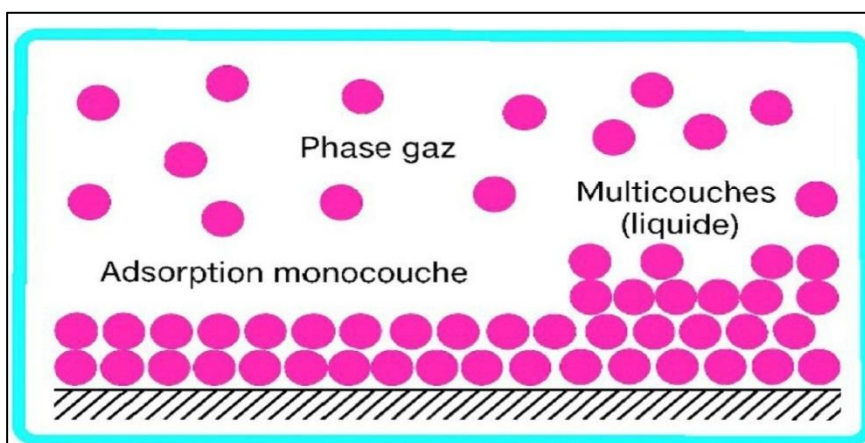


Figure 9: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [28].

III.2 Types d'adsorption

Selon la nature de l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, on distingue deux principaux types d'adsorption :

III.2.1 Adsorption chimique (chimisorption)

Elle se caractérise par la formation de liaisons fortes –covalente sous ioniques - entre l'adsorbant et l'adsorbat, souvent via un échange électronique. En conséquence, ce type d'adsorption est le plus souvent irréversible [27].

III.2.2 Adsorption physique (physisorption)

Ce type implique des interactions faibles non covalentes, telles que les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène ou les interactions dipôle-dipôle. Elle est généralement réversible en raison de la faible énergie de liaison entre les espèces impliquées [27].

➤ Tableau 5: Caractéristique de l'adsorption physique et chimique [21].

Adsorption physique	Adsorption chimique
Formation de monocouche ou de multicouche.	Formation de monocouche seulement.
Pas d'échange d'électrons	Formation de liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant par transfert d'électron
Chaleur s'adsorption basse	Chaleur d'adsorption élevée
Rapide reversible	Peut être lent et irréversible
Non spécifique	Très spécifique

III.3 Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption est influencée par divers facteurs, parmi lesquels on retrouve:

- Les caractéristiques de l'adsorbant telles que la porosité et le volume poreux, le diamètre et la surface spécifique, ainsi que les groupes actifs.
- Les caractéristiques de l'adsorbat telles que : La polarité, la solubilité, le poids moléculaire et la quantité d'adsorbat.

Les conditions expérimentales telles que la concentration en adsorbat, le temps de contact adsorbant-adsorbat, l'agitation et la température ainsi que le pH du milieu [18].

III.3.1 Condition opératoires

L'efficacité d'un processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres clés :

III.3.1.1 Température

L'adsorption peut être un phénomène endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. La température influe sur la nature de l'adsorption. De nombreuses études rapportent des valeurs variées d'enthalpie d'adsorption, soulignant la diversité des mécanismes thermodynamiques.

La plupart des auteurs notent cependant une diminution des capacités d'adsorption des composés organiques lorsque la température augmente. En effet, une température élevée augmente les vitesses de diffusion, mais également les phénomènes de désorption, ce qui se traduit globalement par une réduction de la capacité d'adsorption [17].

III.3.1.2 pH de la solution

Le pH représente un paramètre clé dans l'étude de l'adsorption. En effet, la capacité d'adsorption peut varier en fonction du pH de la solution. Dans certains cas, l'effet du pH peut être négligeable sur l'efficacité d'adsorption [17].

III.3.1.3 Vitesse d'agitation

L'agitation de la solution permet de diriger l'adsorbat vers la surface de l'adsorbant. Cependant, une agitation excessive peut réduire le temps nécessaire aux interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant [17].

III.3.1.4 Concentration des substances à adsorber

La concentration initiale d'adsorbât a un impact important sur l'efficacité d'élimination. Lorsque la concentration initiale augmente, il se produit une collision entre les molécules d'adsorbât, ce qui entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption. Cependant, en même temps, le pourcentage d'élimination des ions diminue, ce qui signifie que l'efficacité d'élimination diminue [29].

III.3.1.5 Temps de contact

L'analyse cinétique des phénomènes d'adsorption permet de mieux comprendre le mécanisme de l'adsorption ainsi que le mode de transfert des solutés depuis la phase liquide vers la phase solide.

La cinétique d'adsorption traduit l'évolution du processus au cours du temps. Ce paramètre joue un rôle essentiel dans le choix d'un matériau adsorbant. Une cinétique rapide est généralement souhaitable pour les procédés de traitement qui reposent sur l'adsorption en tant que méthode de purification [30].

III.3.1.6 Présence des espèces compétitives

La présence d'ions ou de substances compétitives dans le milieu aqueux peut fortement influencer l'efficacité d'adsorption d'un polluant cible. En occupant les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant, ces espèces entrent en concurrence directe avec le polluant, réduisant ainsi la capacité d'interaction entre ce dernier et le matériau adsorbant [31].

III.3.2 Nature de l'adsorbat

Selon *LUNDELIUS*, "Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée" [17].

➤ Polarité

Pour obtenir une adsorption optimale, il est nécessaire que l'adsorbat et l'adsorbant présentent une affinité réciproque. En général, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires, tandis que les solides non polaires montrent une affinité plus élevée pour les substances non polaires [17].

III.3.3 Nature de l'adsorbant

Un adsorbant solide est défini par ses propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques, avec une importance particulière accordée aux propriétés géométriques. La capacité d'adsorption est étroitement liée aux caractéristiques de l'adsorbant utilisé [17].

Les principales caractéristiques des adsorbants sont :

➤ Surface spécifique

Elle correspond à la surface par unité de masse (exprimée en m^2/g). Une augmentation de cette surface entraîne généralement une augmentation de la quantité de substance adsorbée.

➤ Taille et la forme des particules

La structure de l'adsorbant, en lien avec la taille et la forme de ses particules, joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat. Plus la taille est petite, plus la surface de contact est importante [17].

➤ Durabilité et la résistance des particules :

Bien que ces propriétés n'influencent pas directement la capacité d'adsorption, il est conseillé de minimiser l'usure et la détérioration des particules d'adsorbant, surtout lorsqu'elles subissent des cycles de régénération [17].

III.4 Mécanisme d'adsorption

Lors du phénomène d'adsorption d'une espèce depuis une phase fluide vers un solide, le transfert de matière s'effectue depuis la phase fluide jusqu'aux sites actifs situés sur ou à l'intérieur de l'adsorbant. Ce mécanisme se déroule généralement en trois étapes distinctes:

- **Transfert externe de matière:** il s'agit de la diffusion moléculaire à travers la couche limite du fluide entourant le grain de l'adsorbant, permettant aux molécules d'atteindre la surface externe.
- **Transfert interne au niveau des macropores :** les molécules adsorbées pénètrent ensuite dans les macropores, migrant ainsi de la surface du grain vers ses zones internes.
- **Transfert interne au niveau des micropores :** enfin, les molécules diffusent profondément à l'intérieur des micropores de l'adsorbant.

La figure qui suit illustre le schéma global de ce mécanisme de transport de l'adsorbat au sein même d'un grain d'adsorbant. [18].

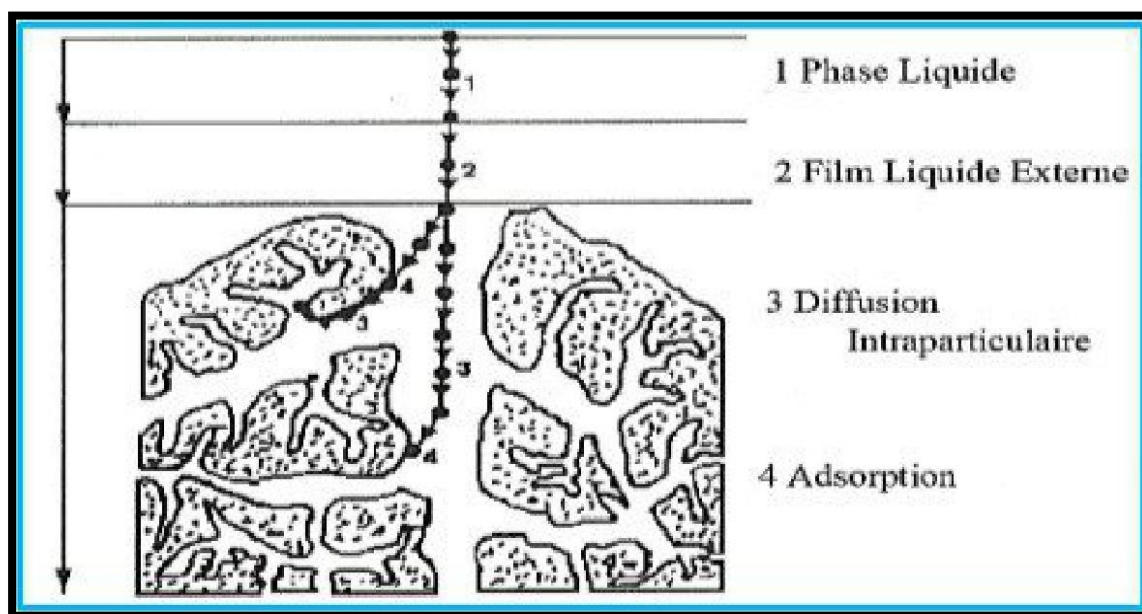


Figure 10 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [17].

III.5 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Au cours des vingt dernières années, les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre (PFO) et du pseudo-deuxième ordre (PSO) se sont imposés comme des outils clés pour modéliser l'adsorption. Ces modèles ont été appliqués à une large gamme de systèmes, allant des biomasses aux matériaux nanométriques en tant qu'adsorbants, et des métaux lourds aux produits pharmaceutiques en tant que contaminants. Cette popularité a vraiment décollé après les travaux de Ho et McKay en 1999, qui ont démontré l'efficacité de ces modèles en utilisant des formes linéaires pour analyser des ensembles de données cinétiques.

Cependant, avec le temps, ces modèles en particulier le PSO ont été adoptés de manière presque systématique, parfois sans tenir compte de leur adéquation au système étudié. Cela a conduit à des pratiques de modélisation qui, bien que largement répandues, peuvent introduire des incertitudes si elles ne sont pas appliquées correctement. C'est pourquoi il devient essentiel de revoir ces modèles avec un regard critique et d'utiliser des méthodes de validation plus robustes pour garantir la précision des résultats [32].

III.5.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Pseudo-first-order):

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Pseudo-first-order) a été utilisé pour évaluer l'adsorption, et ce modèle est exprimé par la relation suivante:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

Où :

q_e est la quantité de substance adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹).

q_t est la quantité adsorbée au temps t (mg.g⁻¹).

k_1 est la constante de vitesse du pseudo-premier ordre (min⁻¹) [33].

- Il est important de noter que la modélisation linéaire de PFO nécessite une connaissance préalable de q_e , ce qui peut rendre son application difficile lorsque l'équilibre n'est pas atteint [32].

III.5.2 Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre (Pseudo-second-order):

Le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre (Pseudo-second-order) a également été utilisé pour étudier l'adsorption, et il est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

Où :

k_2 est la constante de vitesse du pseudo-deuxième ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹) [33].

- La modélisation de PSO est plus adaptée aux systèmes où la capacité d'adsorption est inconnue ou lorsque l'adsorption se poursuit sur de longues périodes. [31]

III.5.3 Modèle de diffusion intra-particulaire (Intra-particle diffusion model) :

Le modèle de diffusion intra-particulaire (Intra-particle diffusion model) a été utilisé pour déterminer si la diffusion intra-particulaire est le facteur limitant la vitesse d'adsorption.

❖ L'équation est la suivante :

$$q_t = k_w \cdot t^{1/2} + C_w \quad (3)$$

Où :

k_w représente la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-05}$).

C_w représente l'effet de la couche limite [33].

- Par ailleurs, le modèle de diffusion intra-particulaire (IPD) présente des limites dans les systèmes où la diffusion de surface contribue également à la vitesse globale du processus d'adsorption. [32]

III.6 Isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles, mathématiques ou expérimentaux, ont été créés pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption. Chaque modèle repose sur certaines hypothèses et simplifications. Parmi les modèles les plus utilisés, on peut citer:

III.6.1 Modèle de l'isotherme de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir a grandement contribué à l'analyse de l'adsorption des molécules gazeuses sur des surfaces métalliques. Toutefois, lorsqu'il s'agit de systèmes naturels, ce modèle devient moins adapté, car l'adsorption en monocouche sur un site unique est rarement observée. L'isotherme de Langmuir est décrite par l'équation suivante [30]. :

$$\frac{Ceq}{q_e} = \frac{1}{kb} + \frac{1}{b} \times Ceq \quad (4)$$

Avec :

C_{eq} : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

q_e : quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g).

K : constante liée à l'énergie d'adsorption.

b : capacité maximale d'adsorption.

III.6.2 Modèle de l'isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un modèle alternatif permettant de mieux représenter l'adsorption dans les milieux liquides ou gazeux. Ce modèle repose sur une équation empirique à deux paramètres (K_f et n), supposant une distribution exponentielle des énergies des sites actifs à la surface de l'adsorbant, ce qui implique une adsorption sur des sites hétérogènes [30].

❖ L'équation est formulée comme suit:

$$q_e = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (5)$$

Où :

q_e : quantité d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_{eq} : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la solution (mg/L),

K_f : constante spécifique du modèle de Freundlich (L/mg).

n : paramètre reflétant l'intensité de l'adsorption.

- Lorsque n se situe entre 1 et 10, cela traduit une adsorption favorable. En revanche, une valeur inférieure à 1 témoigne d'une adsorption limitée. Les constantes K_f et n peuvent être déterminées expérimentalement à l'aide de la forme logarithmique de l'équation.

III.7 Classification des isothermes d'adsorption

Les systèmes qui contiennent un adsorbant et un adsorbat peuvent avoir des comportements différents. D'après les expériences, on peut les classer en quatre catégories principales :

- S (Sigmoïde).
- L (Langmuir).
- H (Haute affinité).
- C (Partition constante).

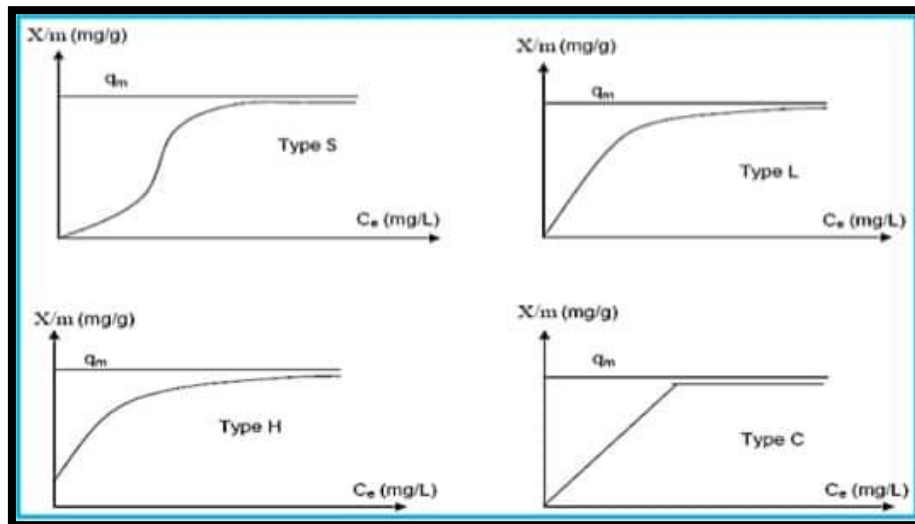


Figure 11 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [17].

III.8 Matériaux adsorbants

III.8.1 Adsorbants minéraux

III.8.1.1 Argiles

L'intérêt pour les argiles provient de leur abondance naturelle et des propriétés de surface qu'elles offrent, notamment l'échangeabilité des cations inter foliaires.

Ces propriétés confèrent aux argiles un caractère hydrophile.

Les argiles les plus fréquemment étudiées en tant qu'adsorbants incluent la montmorillonite, la kaolinite, l'illite et la bentonite [34].

III.8.1.2 Zéolithes

Ce sont des silico-aluminates hydratés à structure cristalline.

Ces composés possèdent la capacité de perdre progressivement leur eau de cristallisation sous l'effet d'un chauffage modéré, sans altérer leur structure cristalline.

Ils deviennent ainsi spongieux et très adsorbants. Il existe également des zéolithes synthétiques [34].

III.8.1.3 Alumine activée

L'alumine activée est obtenue par pyrolyse éclair du trihydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$), donnant un produit de composition approximative ($Al_2O_3 \cdot 0.5H_2O$) avec une structure poreuse due à la fuite des molécules d'eau.

La surface des pores est recouverte de groupement ($Al - OH$) et l'adsorption se fait de

préférence par des liaisons hydrogène.

Les alumines activées sont des adsorbants amorphes et moyennement polaires et hydrophiles. Elles possèdent une surface spécifique de 300 m²/g [32].

III.8.1.4 Gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)₄ en phase aqueuse, obtenus par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice.

Les groupements (Si - OH) conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice: les microporeux et les macroporeux, caractérisés par la taille des pores.

La surface spécifique peut atteindre 300 à 800 m²/g [34].

III.8.2 Adsorbants organiques

III.8.2.1 Charbon actif

C'est l'adsorbant le plus communément utilisé, notamment en raison de sa grande capacité d'adsorption et de sa cinétique rapide. Il est fabriqué à partir de matières organiques (bois, tourbes) carbonisées puis activées. Il peut se présenter soit sous forme de poudre poreuse, soit sous forme de grains.

Le charbon actif regroupe l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m²/g) ainsi qu'une porosité également très importante [18].

III.8.2.2 Bioadsorbants

Les bioadsorbants proviennent majoritairement de résidus agricoles et industriels, possédant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une aptitude à l'adsorption. Ils ont généralement une faible valeur marchande.

Ces résidus constituent un gisement de masse renouvelable d'importance considérable, ce qui a attiré l'attention des chercheurs ces dernières années quant à leur valorisation économique potentielle.

Parmi les déchets végétaux utilisés, on retrouve notamment l'écorce de pin, la bagasse de canne à sucre, les pulpes de betterave, la noix de coco, les noyaux de dattes et d'olives, les peaux de banane et d'orange, les noyaux de pêche, ainsi que les coquilles d'amandes et d'arachides [18].

III.8.2.3 Noix

La noix est un fruit à coque comestible. Elle est produite par les noyers, appartenant au genre *Juglans* L. de la famille des Juglandacées [18].

III.8.2.4 Coquille de noix

La coquille de noix est constituée principalement de lignine, qui est une biomolécule appartenant à la famille des macromolécules polymères poly phénoliques.

La lignine est l'un des principaux composants du bois, aux côtés de la cellulose et de l'hémicellulose (figure 12). On la retrouve principalement dans les plantes vasculaires ainsi que dans certaines algues.

Son rôle essentiel est d'apporter rigidité, imperméabilité à l'eau et une grande résistance à la décomposition. Toutes les plantes vasculaires, qu'elles soient ligneuses ou herbacées, produisent de la lignine [18].

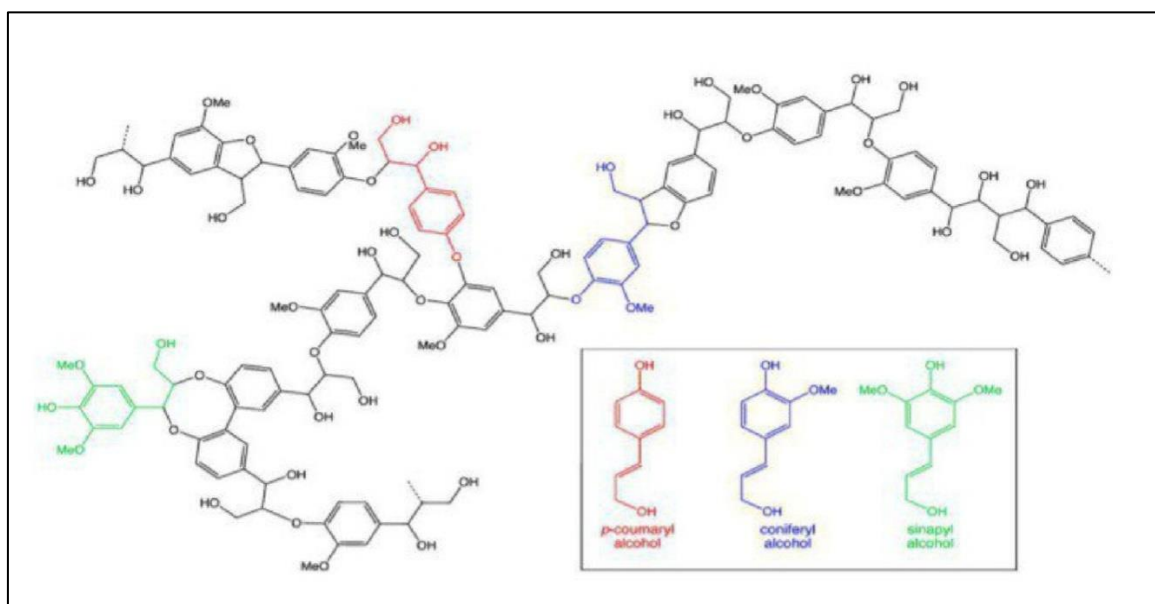


Figure 12: Structure d'une lignine [18].

Conclusion

En conclusion, ce chapitre a permis de mettre en lumière l'importance de l'adsorption en tant que processus physico-chimique essentiel pour le traitement des polluants. À travers l'exploration des différents types d'adsorption, nous avons clarifié les mécanismes fondamentaux qui régissent les interactions entre les adsorbants et les contaminants.

L'analyse des facteurs opératoires, tels que la température, le pH, la concentration et le temps de contact, a montré l'impact significatif de ces paramètres sur l'efficacité d'adsorption.

En outre, les modèles cinétiques abordés, notamment les modèles du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et de la diffusion intra-particulaire, ont permis de mieux comprendre la dynamique d'adsorption dans différents contextes expérimentaux.

Ce chapitre a également présenté les diverses catégories de matériaux adsorbants, soulignant l'intérêt croissant pour les matériaux naturels, minéraux et organiques en raison de leur efficacité et de leur potentiel écologique.

Chapitre IV :

**Etude de l'adsorption du
colorant Rhodamine B par
les coquilles des noix**

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

Introduction

Dans ce chapitre, nous abordant une étude expérimentale de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix tant que biosorbant de bon marché et abondant dans cette étude différents paramètres opératoires (le temps du contact ; concentration initiales du colorant, la masse de l'adsorbant ; le pH, la force ionique et la température) sont déterminés. Le dosage du colorant a été effectuée l'aide de l'analyse spectroscopie UV visible à la longueur d'ondes $\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}$.

Les données expérimentales obtenues sont modélisées par les modèles de Langmuir, Freundlich et les cinétiques par pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre.

IV.1 Matériels et verreries utilisés

IV.1.1 Verreries utilisés

- Verreries ordinaires (Bêcher, erlenmeyer, burette, cristalliseur, entonnoir ...).
- Verreries démesure (Fiole jaugée, pipette, éprouvette,.....).

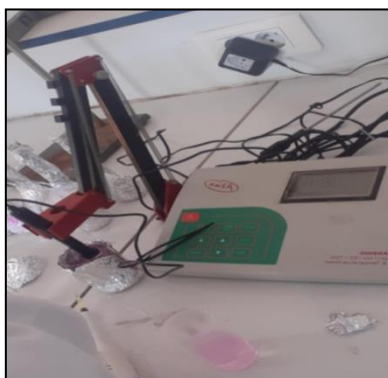
IV.1.2 Matériels utilisés

- Balance analytique.
- Plaque chauffante et agitatrice.
- pH mètre.
- Spectrophotomètre UV-Visible.
- Spectrophotomètre FTIR type Agiles.
- Thermomètre.
- Fiole jaugée.

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix



Spectrophotomètre UV-Visible



pH mètre



Colorimètre



Fiole jaugée

Figure 13: Matériel utilisé.

IV.1.3 Réactifs chimiques utilisés

➤ Tableau 6: Réactifs chimiques utilisés.

Le réactif	Formule	La masse molaire (g/mol)
Acide chlorhydrique	HCl	36.46
Hydroxyde de sodium	NaOH	40
Chlorure de potassium	KCl	74.55
Chlorure de sodium	NaCl	58.44

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

IV.2 Protocole expérimentale d'adsorption

Le protocole expérimentale adopté pour l'adsorption du polluant organique ; colorant Rhodamine B a été effectué comme suite voir figure N°14 ;

- Préparation des coquilles de noix : nettoyage, séchage, broyage, tamisage .
- Préparation des solutions de Rhodamine B à différentes concentrations.
- Mélange dans des béchers sous agitation à température contrôlée.
- Séparation de la phase organique et solide par centrifugation.
- Mesure de la concentration résiduelle par spectrophotométrie ($\lambda_{\text{max}} \approx 540 \text{ nm}$).
- Calcul de la quantité adsorbée (Q_e) et pourcentage d'élimination (%) à l'aide des équations classiques :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad \text{Et} \quad R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (6)$$

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

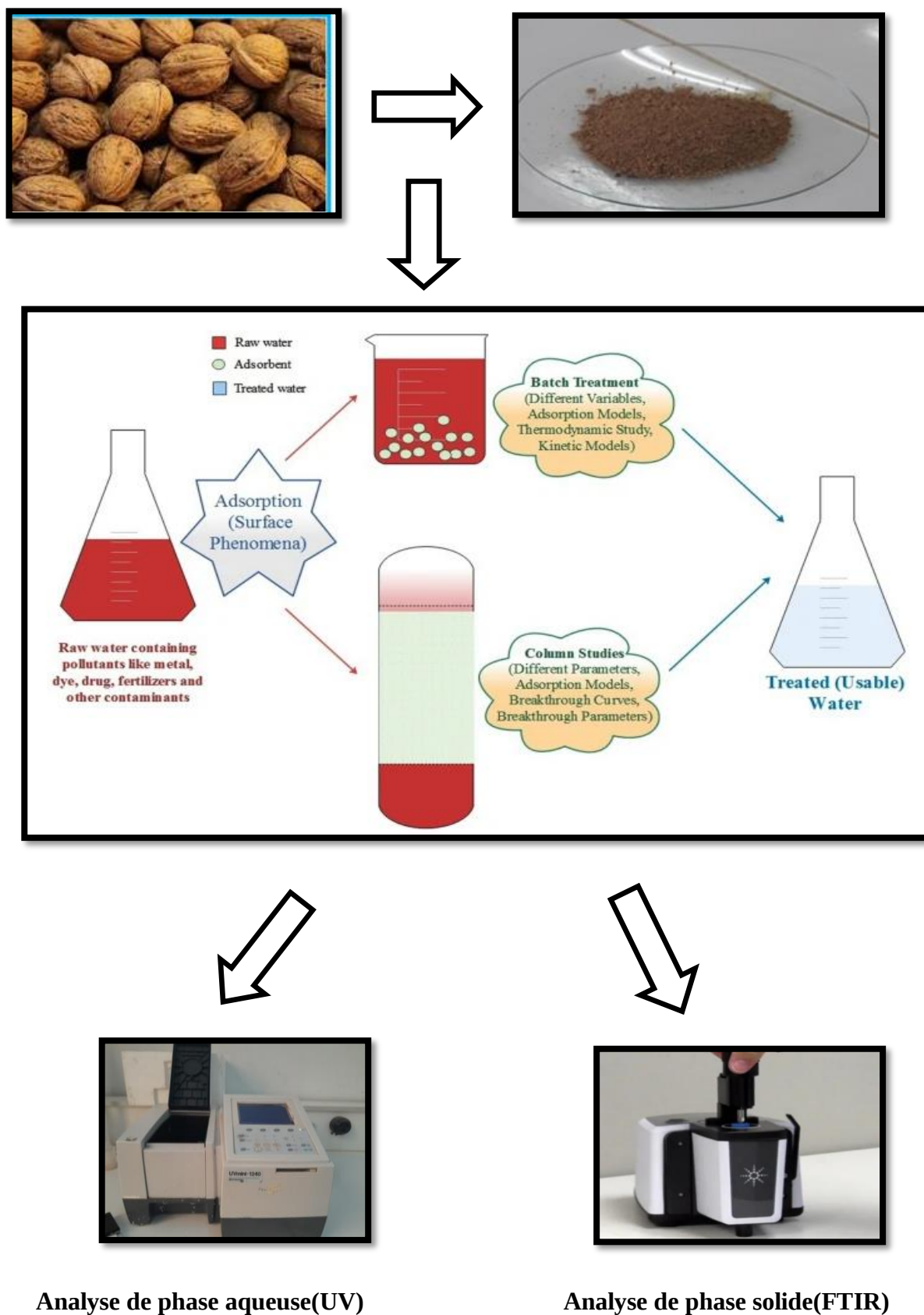


Figure 14: Schéma représentative le procédé adsorption [35].

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

IV.3 Préparation du biomatériau

IV.3.1 Coquille des noix

Dans ce travail nous utilisons les coquilles de noix issues d'U.S.A en tant que biosorbant bon marché et abondant. Elles ont été broyées et tamisées pour obtenir de petites granules de mêmes dimensions. La granulométrie choisie est égale à 90 μm .

Après broyage et tamisage, les coquilles de noix ont été séchées à 105°C dans une étuve. Ensuite, l'adsorbant est conservé dans un flacon.

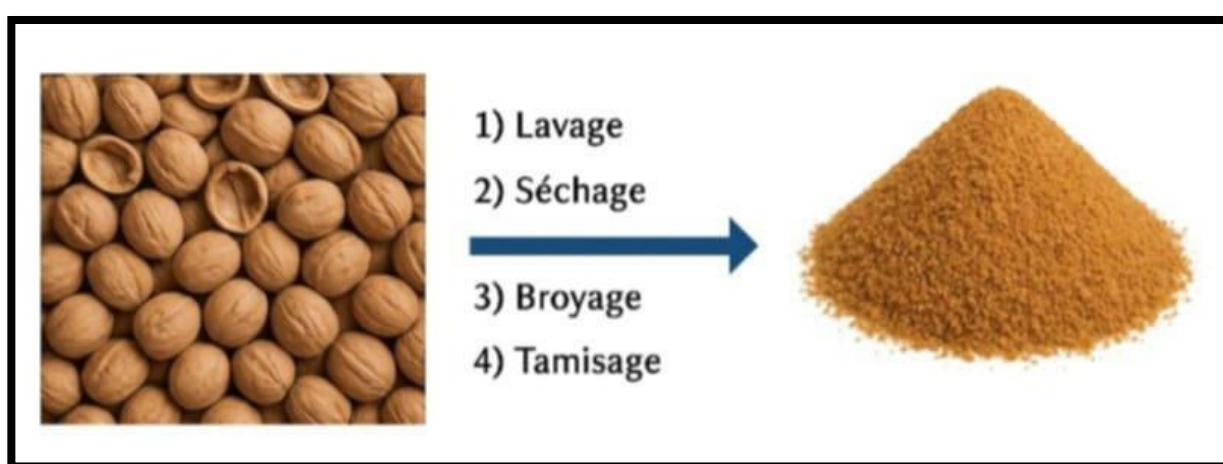


Figure 15: Procédure de préparation de la poudre des coquilles de noix [18].

IV.3.2 Caractérisation physico-chimique du biomatériau

La caractérisation du biomatériau des coquilles des noix (CN) a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR type Agiles. Les spectres sont présentés dans les figures N°16 et 17.

Les différentes bandes caractéristiques avant et après adsorption sont mentionnées dans les tableaux N°7 et 8.

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

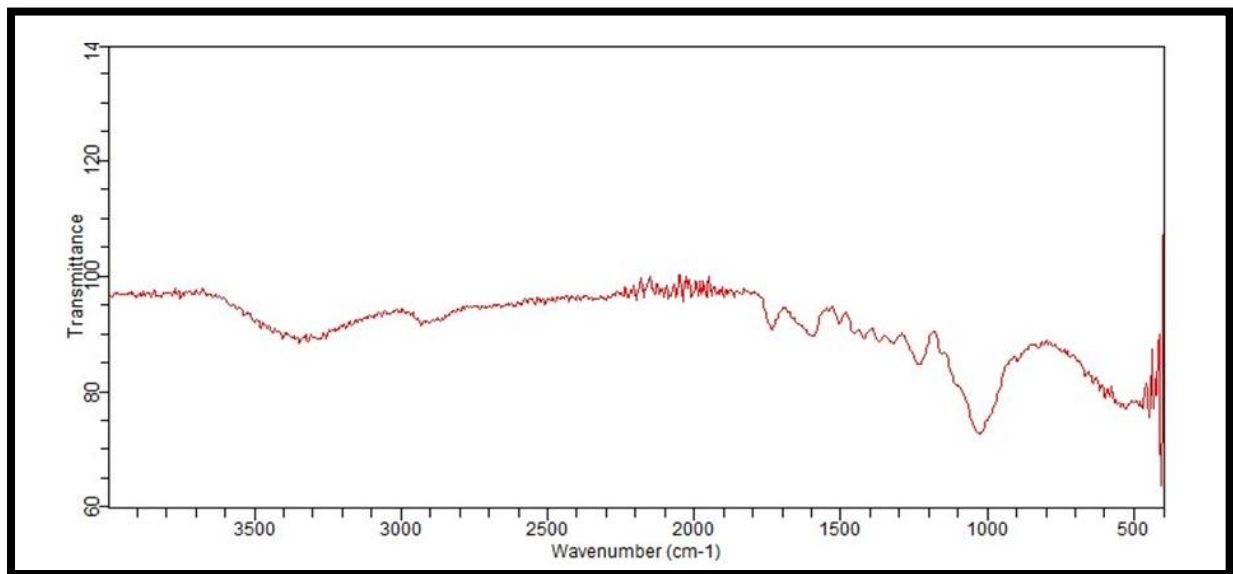


Figure 16: Spectre des coquilles des noix à l'état brut.

- 3400-3200 cm^{-1} : une bande large indiquant la présence de groupes hydroxyle (OH), courants dans la cellulose et l'hémicellulose.
- 2920 cm^{-1} : les vibrations C-H indiquent la présence de chaînes alkyles (CH_2/CH_3) dans les structures organiques (comme la lignine).
- 1700-1600 cm^{-1} : un pic distinct indiquant la présence de :
 - Liaisons carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) provenant de groupes tels que les cétones ou les acides.
 - Ou de liaisons carbonyle ($\text{C}=\text{C}$) aromatiques issues de composés phénoliques.
- 1510-1600 cm^{-1} : vibrations $\text{C}=\text{C}$ aromatiques provenant de la lignine.
- 1200-1000 cm^{-1} : les pics dans cette région correspondent aux liaisons C-O dans les alcools et des éthers, présents dans la cellulose et les polymères naturels.
- Moins de 800 cm^{-1} : vibration hors du plan, indiquant la présence de cycles aromatique .

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

➤ Tableau 7: Caractérisation FTIR coquilles de noix a l'état brut.

Bande caractéristique	Groupement	Bande d'adsorption (cm ⁻¹)
Bande	OH	3400-3200
Des vibrations	C-H	2920
Un pic	C=O ou C=C	1700-1600
Une vibration	C=C	1600-1510
Des pics	C-O	1200-1000

➤ IR de coquille des noix après l'adsorption

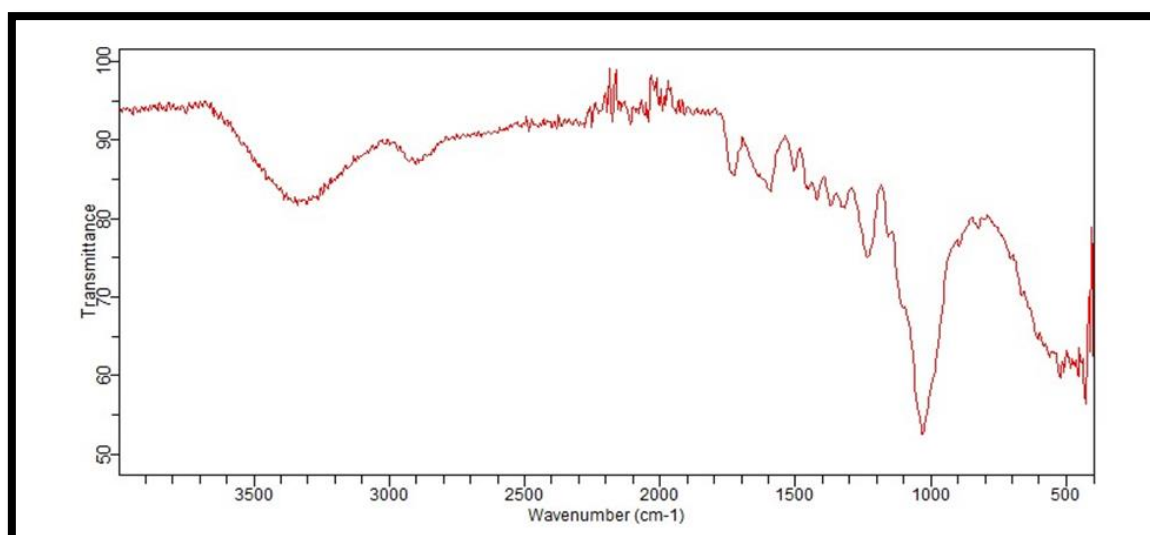


Figure 17: Spectre infrarouge coquilles des noix après adsorption du Rhodamine B.

- 3500-3200 cm⁻¹ : ce spectre reste large mais il pourrait être plus clair grâce à l'inclusion de groupes N-H provenant de la Rhodamine
- Cela confirme la possibilité d'une interaction physique ou d'une association entre le colorant et la surface de la coquille.
- 1700-1650 cm⁻¹ : un pic net indique le groupe carboxylique -COOH dans la Rhodamine B.
- 1600-1500 cm⁻¹ : indique généralement des vibrations C=C dans les cycles aromatiques.
- Intensité accrue par rapport au spectre précédent.

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

- 1300-1000 cm^{-1} : les variations dans cette région indiquent la contribution des liaisons C-N des groupes amines dans le colorant.
- Inférieure à 900 cm^{-1} : changement notables dus à l'introduction du complexe de rhodamine B dans la structure :
 - Tableau 8: Caractérisation FTIR des coquilles de noix après adsorption du Rhodamine B.

Bande caractéristique	Groupement	Bande d'adsorption (cm^{-1})
Une bande	N-H	3500-3200
Un pic	-COOH	1700-1650
Un pic	C=C	1600-1500
Un pic	C-N	1300-1000

- Tableau 9: Comparaison des Spectres Infrarouges avant et après l'adsorption.

Niveau (cm^{-1})	Type de vibration	Échantillon 1 (sans Rhodamine B)	Échantillon 2 (avec Rhodamine B)	Différence ou Interprétation
3400–3200	Élongation O–H	Bande large des groupes OH (cellulose, hémicellulose)	Bande toujours large, mais plus nette avec N–H (Rhodamine B)	Présence de N–H augmente la clarté de la bande
~2920	Élongation C–H	Chaînes alkyles CH_2/CH_3 (lignine)	Peu de changement	Pas de différence notable
1700–1600	C=O ou C=C aromatique	C=O (cétones, acides) ou C=C (lignine)	Pic net du groupe –COOH (Rhodamine B)	Confirmation de la présence de Rhodamine B
1600–1500	C=C aromatique	Provenant de la lignine	Intensité accrue	Contribution des cycles aromatiques de la Rhodamine B

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

1300–1000	C–O et C–N	Liaisons C–O (alcools, éthers, polymères naturels)	Présence de C–N (amines de la Rhodamine B)	Modifications dues aux groupes amines
<800 (ou <900)	Hors plan / Empreinte digitale	Vibrations aromatiques (cycles)	Changements notables	Indiquent une interaction ou intégration du colorant

D'après les figures N°16 et 17 des spectres ; l'analyse FTIR révèle des modifications dans les bandes caractéristiques indiquant l'interaction entre les groupements fonctionnels du biomatériau et le colorant Rhodamine B. Ces changements confirment la capacité des coquilles des noix d'adsorber le colorant, ce qui peut être exploité dans des applications des traitements des eaux contaminées.

IV.4 Point de charge zéro du biomatériau

Le pH_{pzc} ou pH du point de **charge zéro** ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Pour déterminer ce pH, la méthode de la première bissectrice a été employée. Cette méthode implique la préparation de solutions de chlorure de sodium (NaCl) à 0,01 M à différents pH (de 2 à 12).

Les valeurs de pH ont été ajustées à l'aide d'un pH-mètre en utilisant des solutions d'hydroxyde de sodium à 0,1 M et d'acide chlorhydrique à 0,1 M. Ensuite, 0,1 g de CN ont été mises en contact avec 50 ml de chaque solution par échantillon. Le mélange a été agité magnétiquement pendant 6 heures.

La suspension a ensuite été filtrée et le pH du filtrat mesuré à l'aide d'un pH-mètre. En traçant la courbe $f(pH_i) = \Delta pH$, le point d'intersection entre cette courbe et la première bissectrice fournit le pH_{pzc} .

La charge globale ou nette de la surface du biomatériau est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque les pH sont supérieurs au pH_{pzc} .

- ✓ Si on travaille à un $pH > pH_{pzc}$ ($pH = 6,5$), la surface des coquilles sera chargée négativement → bonne adsorption le colorant choisie comme la Rhodamine B.

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

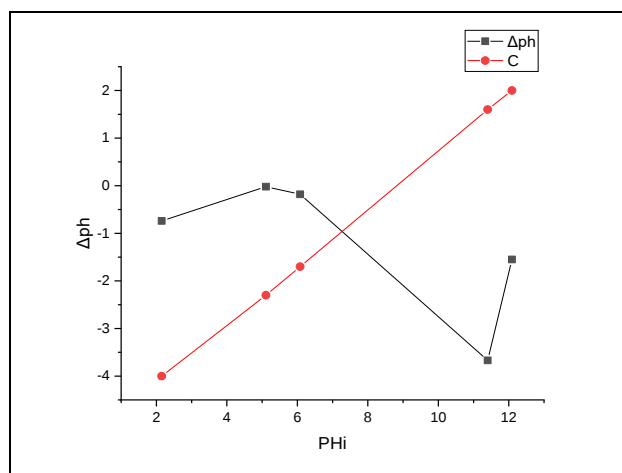


Figure 18: Courbe de point de charge.

❖ Préparation du colorant Rhodamine B

Dans ce travail nous utilisons les coquilles de noix de U.S.A dans tous les essais d'adsorption d'un colorant la Rhodamine B de formule chimique $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$; est un composé organique colorant (teinture), souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport.

Le tableau suivant représente quelques propriétés physico-chimiques de Rhodamine B.

➤ Tableau 10: Caractéristiques de la Rhodamine B.

Formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse molaire	479,01 g/mol
T° fusion	210-211 °C
Solubilité	50 g.L ⁻¹ à 20 °C dans l'eau
Masse volumique	0,79 g.cm ⁻³

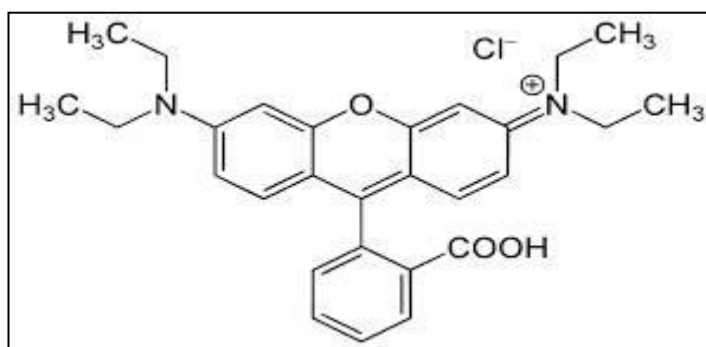


Figure 19: Structure du Rhodamine B.

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

IV.5 Etude de l'adsorption du colorant

IV.5.1 Courbe d'étalonnage de colorant

La courbe d'étalonnage est représentée dans la figure N°20 .Elle est linéaire sur l'intervalle de concentration choisie ; d'après Loi de Beer Lambert : $Abs = \epsilon.l.C$, la droite obtenue passe par l'origine :

$$Abs = 9160.C \quad (7)$$

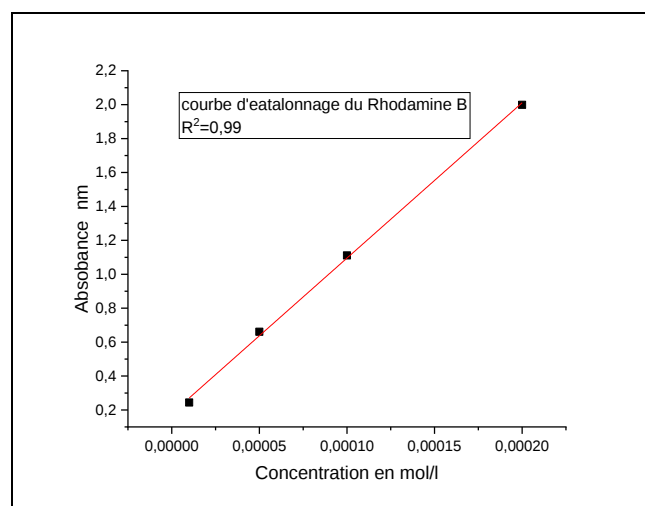


Figure 20: Courbe d'étalonnage de colorant.

IV.5.2 Etude paramétriques

L'étude consiste à mettre en contact, sous agitation pendant une durée déterminée, une masse de biomatériau et un volume déterminé d'adsorbat en solution de concentration connue, Afin de déterminer les paramètres optimums (temps de contact, concentration initial, pH, masse d'adsorbant, ect)

IV.5.2.1 Etude cinétique

Le temps de contact est un paramètre important dans les procédés d'adsorption, L'influence du temps de contact a été étudiée en agitant 25mL de solution de colorant avec une masse de 0,2g du biomatériau, sous une agitation constante durant un temps allant de 5 minutes à

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

60min, à la température ambiante et à pH initial de la solution 9.4. Les courbes N°21 suivantes représentent le rendements d'élimination de colorant par le biomatériau et la quantité adsorbée en fonction du temps.

Les résultats sont illustrés sur la courbe $R = f(t)$ et sur la courbe $Q_t = f(t)$ sont déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \quad (8)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (9)$$

Où :

C_0 : concentration initial (colorant/métal) (mg/l)

C_t : concentration à l'instant t (mg/l)

V : volume de solution (l)

m : masse d'adsorbant (g)

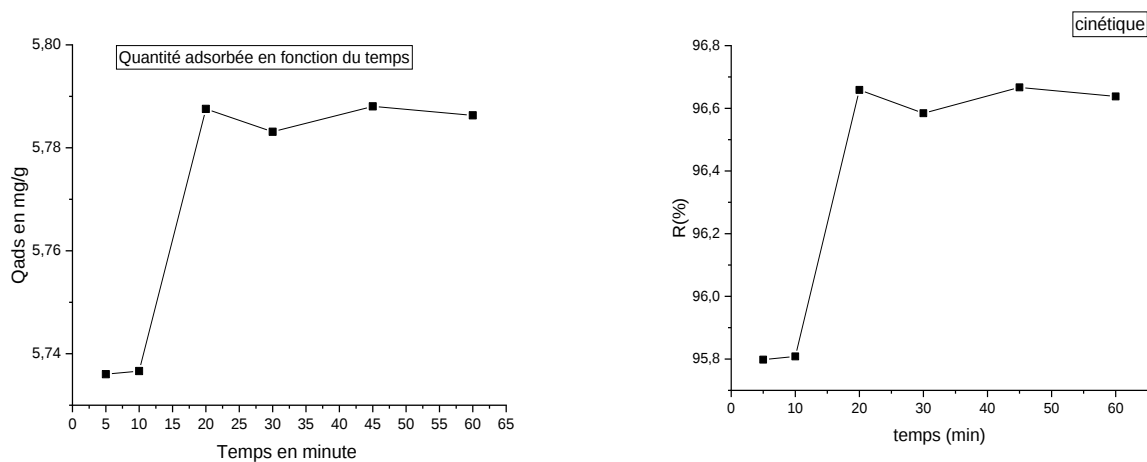


Figure 21: Effet de temps sur l'adsorption.

$$[RB] = 10^{-4} \text{ M} ; T = 25 \text{ C}^{\circ} ; m_{\text{ads}} = 0.2 \text{ g} ; \text{pH} = 9.40$$

- D'après la figure N°21 les courbes de la cinétique d'adsorption du colorant sur les coquilles des noix montrent le temps d'équilibre atteint est 45 minutes avec un rendement 96.8%.

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

IV.5.2.2 Effet de concentration

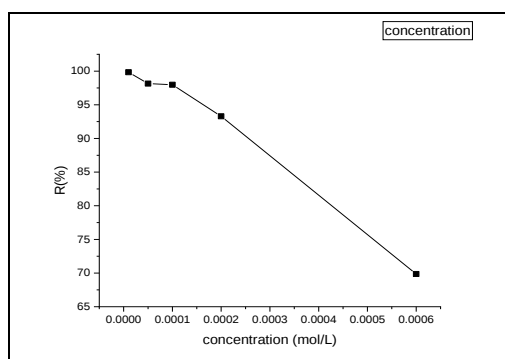


Figure 22: Effet de concentration sur l'adsorption.

Temps=30min ; T=25°C ; $m_{ads}=0.2g$

- D'après la figure N°22 l'efficacité d'adsorption diminue avec la l'augmentation de la concentration initiale du colorant.

IV.5.2.3 Effet de masse d'adsorbant

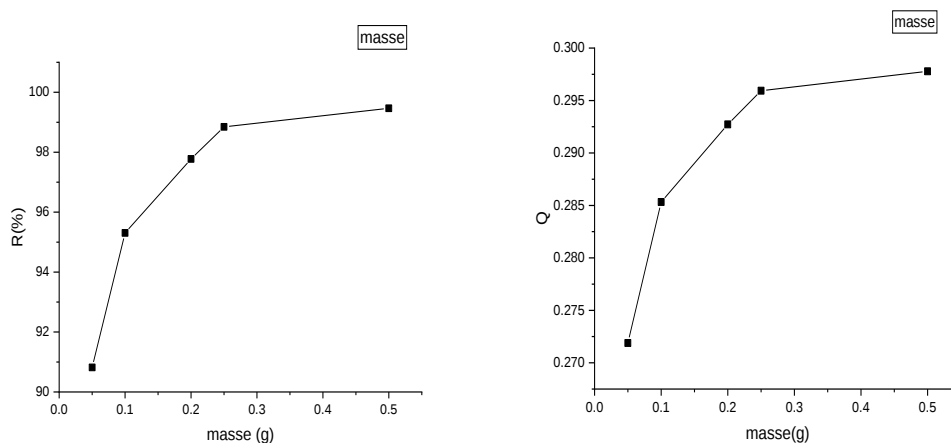


Figure 23: Influence de la masse sur l'adsorption.

$[RB] = 5.10^{-5}M$; $t=30min$; $pH=5.20$; $T=25^{\circ}C$

D'après la figure N°23 l'efficacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse du colorant jusqu'à saturation.

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

IV.5.2.4 Effet du pH de la phase aqueuse initiale

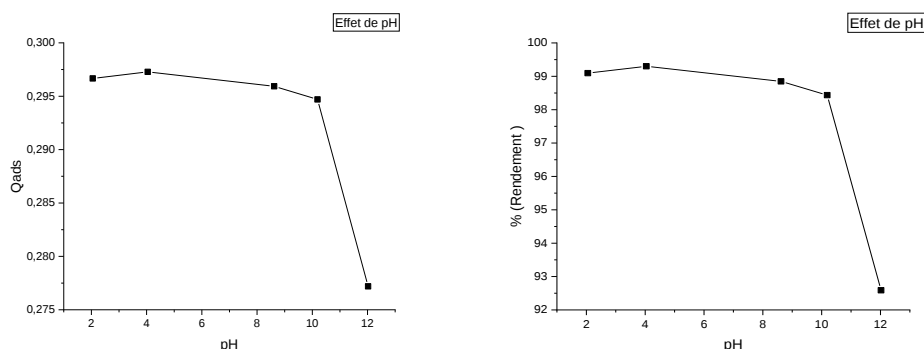


Figure 24: Influence du pH sur l'adsorption.

[RB] = $5.10^{-5}M$; t=30min ; T=25°C

On observe que la variation du pH du colorant influe considérablement sur la réaction d'élimination du colorant. Au vue de la Figure N° 24, on remarque que le rendement d'adsorption de la Rhodamine B par les coquilles des noix augmente en milieu légèrement basique puis diminue.

IV.5.2.5 Effet de température

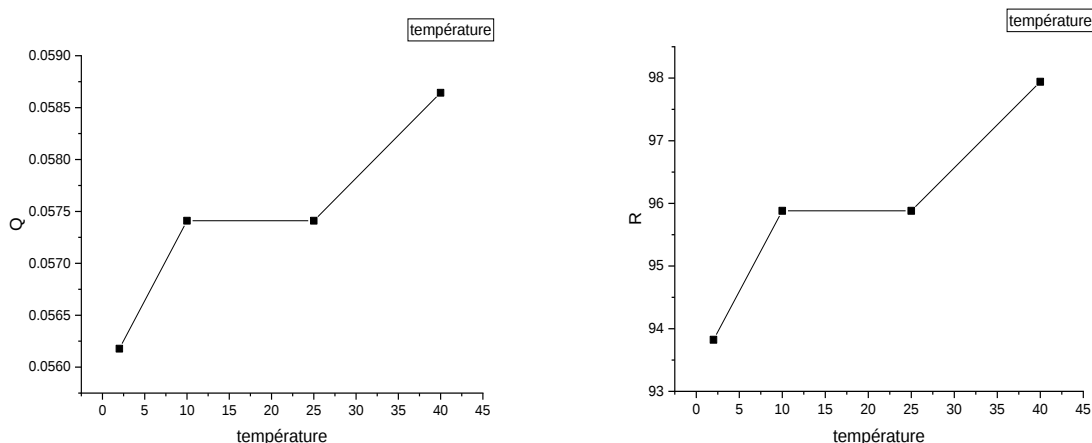


Figure 25: Influence de la température sur l'adsorption

[RB] = $5.10^{-5}M$; t=30min ; pH=5.20

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

L'effet de la température sur l'adsorption colorant sur les coquilles des noix a été étudié dans une plage de température allant de 2°C à 40°C.

Selon les résultats présentés dans les figures On constate que le taux d'adsorption du colorant augmente à partir de température 30°C.

IV.5.2.6 Effet de la force ionique

La force ionique de la solution dans le processus d'adsorption est très importante. Dans cette étude, nous utilisons Chlorure de potassium avec trois concentrations différentes (0.1-0.01-0.5M).

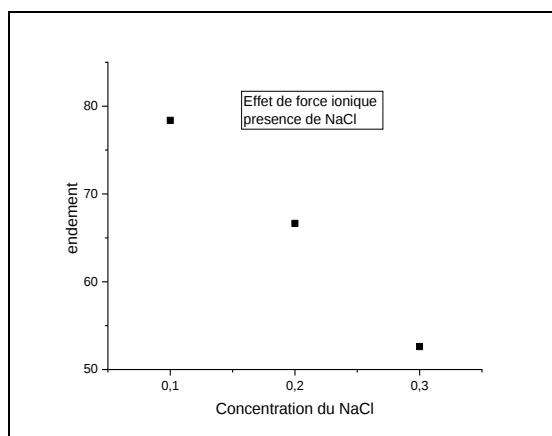


Figure 26: Influence de la force ionique sur l'adsorption de colorant.

[RB] = $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $t = 30 \text{ min}$; $\text{pH} = 5.2$; $T = 25^\circ \text{ C}$

L'influence de la force ionique sur l'adsorption de la Rhodamine B par les coquilles de noix est un paramètre important à considérer dans les systèmes aqueux. D'après la figure N°26 la force ionique élevée fait diminuer l'adsorption de la Rhodamine B sur les coquilles de noix. Cela est dû principalement à la réduction des interactions électrostatiques et à la compétition avec les ions du sel.

IV.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin d'analyser la cinétique d'adsorption nous avons utilisé deux modèles celui du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Le modèle le plus adéquat est sélectionné en se basant sur le coefficient de corrélation R^2 , qui représente le mieux les données.

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

IV.6.1 Modèle du pseudo premier ordre

Selon la méthode proposée par Lagergren, la constante de vitesse d'adsorption k_1 ainsi que le coefficient de corrélation R^2 ont été calculés après avoir tracé le graphique de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps (en minutes) conformément à l'équation :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (10)$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g).

q_t : quantité d'adsorbat au temps t (mg/g).

t : temps de contact (min).

k_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

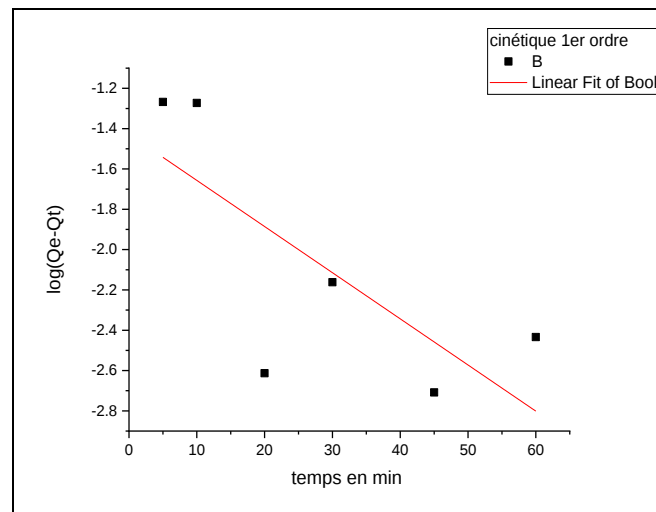


Figure 27: Détermination des constantes des vitesses de pseudo 1er ordre de l'adsorption de Rhodamine B par les CN.

IV.6.2 Modèle du pseudo second ordre

La figure ci-dessous N°28 illustre la cinétique du modèle de pseudo-second ordre, représentée par la relation $(t/Q_t = f(t))$ selon l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t^2} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g).

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

q_t : quantité d'adsorbat au temps t (mg/g).

t : temps de contact (min).

k_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre.

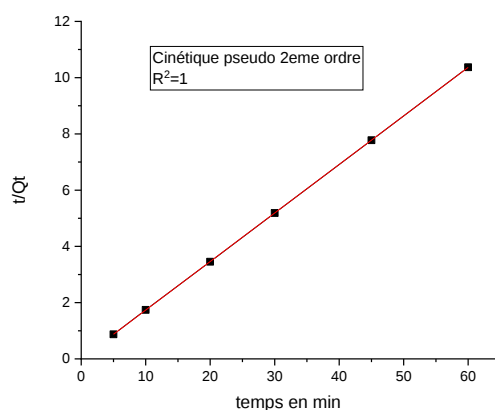


Figure 28: Détermination des constantes des vitesses de pseudo 2 second ordre de l'adsorption.

Selon les résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption du Rhodamine B par le biomatériau illustre dans le tableau N°11, cette dernière est mieux décrite par le model cinétique de second ordre.

➤ Tableau 11: Constantes cinétique d'adsorption.

Cinétique	Pseudo premier ordre	Pseudo second ordre
Constante cinétique d'adsorption k	$R^2 = 0.4$ $k_1 = 0.0506$	$q_e = 5.8823$ $k_2 = 17.471$ $R^2 = 1$

IV.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle d'intra diffusion permet de comprendre si le processus est limité par la diffusion dans les pores ou s'il est influencé par la couche limite externe. Selon la figure N°29, on remarque la présence de plusieurs segments, on peut conclure que l'adsorption est contrôlée a la fois par la surface externe et par la structure interne poreuse.

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

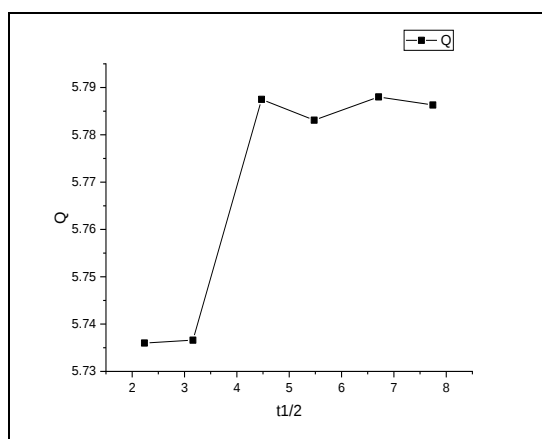


Figure 29: Modèle intra diffusion.

IV.7 Isotherme d'adsorption

IV.7.1 Modèle de Freundlich

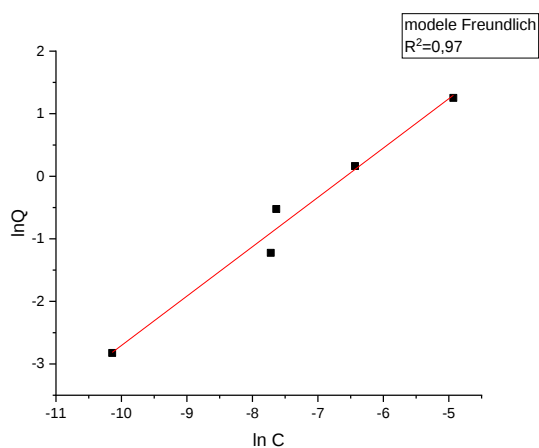


Figure 30: Isotherme de Freundlich de la Rhodamine B par les coquilles de noix.

IV.7.2 Modèle de Langmuir

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

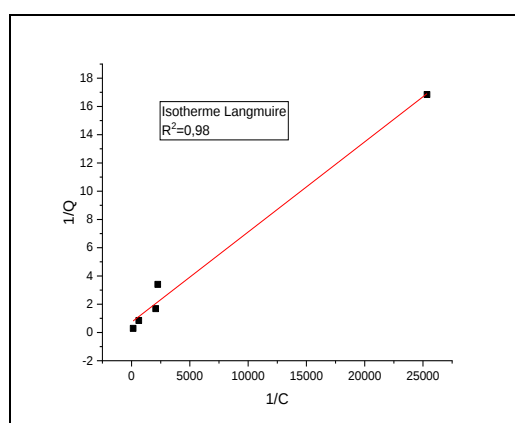


Figure 31: Isotherme de Langmuir de la Rhodamine B par les coquilles de noix.

➤ Tableau 12: Constantes des deux isothermes d'adsorption.

Matériaux/modèle d'isothermes	Freundlich			Langmuir		
	$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$			$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} * \frac{1}{C_e}$		
Constantes	n=1.28	K ($\frac{1}{g}$)	$R^2 = 0.97$	$q_m (mg/g) = 1.37$	b($1/g$)=0.11	$R^2 = 0.98$

D'après les résultats présentés dans les figures N°30 et 31 on constate que l'adsorption colorant par le biomatériau est confirmée par les modèles Langmuir, Freundlich que l'adsorption se fait en monocouche de type physique.

IV.8 Etude thermodynamique d'adsorption colorant sur CN

Le calcul des paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention en calculant l'énergie libre ΔG donnée par l'équation :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

Avec :

ΔG : L'enthalpie libre (joule/mole)

ΔH : L'enthalpie (joule/mole)

ΔS : L'entropie (joule/mole, K)

T : Température absolue (K)

En général, lorsqu'un phénomène d'adsorption se produit, il est toujours associé à un processus thermique qui peut être soit exothermique (avec $\Delta H^\circ < 0$) soit endothermique (avec $\Delta H^\circ > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption, notée ΔH° , constitue le critère principal permettant de distinguer la chimisorption de la physisorption.

Notant qu'à partir de la constante d'équilibre k_c , qui peut être calculé par la relation suivante :

$$k_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (13)$$

$$\Delta G = -R T \ln k_c \quad (14)$$

Avec:

k_c : Constante d'équilibre.

ΔG : L'enthalpie libre (joule/mole).

T : Température absolue (K).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbé.

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbé.

R : Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K).

En traçant graphiquement $\ln k_c$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$), on obtient une droite dont la pente est égale à $-\Delta H^\circ / R$ et dont l'ordonnée à l'origine est $\Delta S^\circ / R$.

$$\ln K_C = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (15)$$

Chapitre IV : Etude de l'adsorption du colorant Rhodamine B par les coquilles des noix

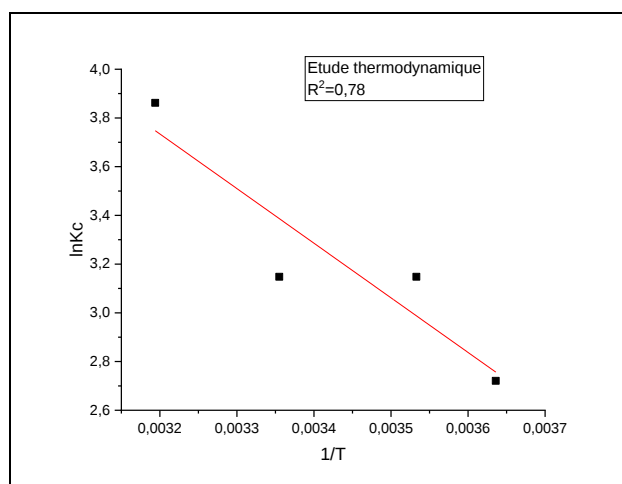


Figure 32: Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Rhodamine B.

➤ Tableau 13: Paramètres thermodynamique de Rhodamine B.

ΔH^0 (kJ.mole ⁻¹)	ΔS^0 (J.mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ.mole ⁻¹) à 298°K
+18	90	-7.79

D'après les résultats enregistrés sur le tableau N° 13 on constate que des valeurs positives de ΔH , ce qui confirme que l'adsorption Rhodamine B sur les coquilles des noix est un processus endothermique. Les valeurs positives de l'entropie montrent que l'adsorption est accompagnée par un désordre du milieu.

D'autre part, les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG montrent que le processus d'adsorption est un processus spontané.

Conclusion

générale

Conclusion générale

Ce travail porte sur l'évaluation de la réactivité et de l'efficacité d'un biosupport naturel, à savoir les coquilles de noix, dans le processus d'adsorption d'un colorant cationique: la Rhodamine B. Les coquilles de noix ont été utilisées à l'état brut, sans aucun traitement préalable, afin de valoriser leur potentiel naturel dans des conditions simples, économiques et respectueuses de l'environnement. Les résultats expérimentaux ont montré une capacité d'adsorption significative, dépendante de paramètres clés tels que le pH, la concentration initiale en colorant, la dose de bioadsorbant, le temps de contact et la température.

L'analyse FTIR avant et après adsorption révèle des modifications dans les bandes caractéristiques indiquant l'interaction entre les groupements fonctionnels (OH, COOH, C=O) du biomatériau et le colorant Rhodamine B (C-N) ces changements confirme la capacité des coquilles des noix a adsorbé le colorant.

L'étude de la cinétique a montré une adsorption rapide durant les premières minutes, avec un rendement optimal (98%) au temps d'équilibre 45 minutes. La capacité maximale d'adsorption a été enregistrée à un pH légèrement basique (pH = 6), ce qui est cohérent avec la nature cationique du colorant et la charge négative acquise par la surface des coquilles des noix à ce pH. Egalement le meilleures rendement a été a atteint pour une concentration initial en Rhodamine B 10^{-4} M. et pour une masse de 0.2 g en adsorbant. Cette étude démontre aussi que la force ionique influe considérablement sur le taux d'adsorption. Le modèle du pseudo-second ordre s'est avéré le plus représentatif du processus, avec un excellent ajustement aux données expérimentales.

Les résultats expérimentaux s'ajustent bien aux modèles de Langmuir et de Freundlich, le premier offrant une meilleure corrélation avec les données expérimentales.

L'analyse thermodynamique a révélé un processus endothermique, avec une variation d'enthalpie $\Delta H = +18$ kJ/mol, indiquant une adsorption de nature physique. Par ailleurs, la valeur négative de l'énergie libre de Gibbs ($\Delta G < 0$) confirme que le processus d'adsorption est spontané dans les conditions étudiées, renforçant ainsi la viabilité thermodynamique du système.

Enfin les coquilles de noix, à l'état brut, représentent une alternative prometteuse,

économique et durable pour l'élimination des colorants cationiques dans les eaux usées. Les résultats obtenus s'inscrivent dans une dynamique de valorisation des matériaux biosourcés, en tant que substituts crédibles aux adsorbants commerciaux à coût élevé.

❖ Perspectives

Des essais futurs porteront sur l'activation physique ou chimique des coquilles de noix, dans l'objectif d'augmenter leur capacité d'adsorption et d'élargir leur efficacité à une gamme plus large de polluants et de conditions environnementales.

Références Bibliographiques

References bibliographiques

- [1] N. NekouriMarnani, A. Shahbazi, A novel environmental-friendly nanobiocomposite synthesis by EDTA and chitosan functionalized magnetic graphene oxide for high removal of Rhodamine B: Adsorption mechanism and separation property. *Chemosphere*. 218 (2019)
- [2] E. Noman, A. Al-Gheethi, R.M.S.R. Mohamed, B.A. Talip, Myco-Remediation of Xenobiotic Organic Compounds for a Sustainable Environment: A Critical Review, *Top Curr Chem (Z)*. 377 (2019) 17.
- [3] DA. Yaseen, M. Scholz, Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (2019) 1193-1226.
- [4] F.F. Al-Qaim, A. Yuzir, Z.H. Mussa Determination of theobromine and caffeine in some Malaysian beverages by liquid chromatography-time-offlight mass spectrometry. *Trop. J. Pharm. Res*, 17 (2018), pp. 529-535.
- [5] S.S. Jonatas de Oliveira, J.F. Dos Santos, H.S. Granja, W.S. Almeida, T.F.L. Loeser, L.S. Freitas, M.F. Bergamini, L.H. Marcolino-Junior, E.M. Sussuchi Simultaneous determination of carbendazim and carbaryl pesticides in water bodies samples using a new voltammetric sensor based on Moringa oleifera biochar *Chemosphere*, 347 (2024), Article 140707.
- [6] A.A. Inyinbor, F.A. Adekola, G.A. Olatunji Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookerie* fruit epicarp *Water Resour. Ind.*, 15 (2016), pp. 14-27
- [7] Yurtsever M. et al., Biosorption of Cu ²⁺ and Ni²⁺ Ions from synthetic waters *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 183 (2017), pp. 332-347.
- [8] S. Merrad, M. Abbas, M. Trari Adsorption of malachite green onto walnut shells: Kinetics, thermodynamic, and regeneration of the adsorbent by chemical process *Fibers Polym.*, 24 (2023), pp. 1067-1081.
- [9] M. Abbas, Z. Harrache, M. Trari A Removal of gentian violet in aqueous solution by activated carbon equilibrium, kinetics, and thermodynamic study *Fil Al Adsorpt. Sci. Technol*, 37 (2019), pp.566-589.
- [10] Z. Harrache, M. Abbas, T. Aksil, M. Trari Modeling of adsorption isotherms of (5, 5'-disodium indigo sulfonate) from aqueous solution onto activated carbon: equilibrium, thermodynamic studies, and error analysis *Desalin. Water Treat*, 147 (2019), pp. 273-283. I
- [11] M. Abbas, T. Aksil, M. Trari Performance of mixed mesoporous silica Si (Mes)-perovskite (P) to remove hydroxybenzene in aqueous solution-effect of parameters influencing the adsorption efficiency *Desalin Water Treat.*, 202 (2020), p.306. 88/94.
- [12] S. Praveen, J. Jegan, T. Bhagavathi Pushpa, R. Gokulan, L. Bulgariu Biochar for removal

of dyes in contaminated water: an overview Biochar, 4 (2022), p. 10.

[13] A.-A. Ciobanu, G. Vasile, L. Bulgariu Biosorption of Cu (II) ions on algae biomass and derived biochar Environ. Eng. Manag. J., 22 (2023).

[14] Hania et al., Walnut shell based adsorbents: A review study on preparation, mechanism, and application(2022).

[15] Munmun et al., Cr(VI) adsorption by a green adsorbent walnut shell: Adsorption studies, regeneration studies, scale-up design and economic feasibility.

[16] Ouafa et al., Cost-effective walnut shell biosorbent for efficient Cr(VI) removal from water: Batch adsorption and optimization using RSM-BBD (2024).

[17] LEMOUEDDA, S. & MADOU, I.. Elimination du Bleu de Méthylène par adsorption sur les Coquilles de noix. Mémoire de Master Université Salah Boubnider, Constantine 03, Algérie (2019).

[18] MESSAOUDENE, F. (2021). Évaluation d'un matériau naturel pour l'adsorption d'un colorant anionique. Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie (2021).

[19] PL. de Hoyos-Martínez, X. Erdocia, F. Charrier-El Bouhtoury, R. Prado, JLabidi Multistage treatment of almonds waste biomass characterization and assessment of the potential applications of raw material and products Waste Manag. (2018), <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.051>.

[20] A Jahanban-Esfahlan, A Ostadrahimi, M. Tabibiazar, R.Amarowicz A comprehensive review on the chemical constituents and functional uses of walnut (Juglans spp.) husk Int. J. Mol. Sci., 20 (2019), 10.3390/jms20163920.

[21] BRINI, L (2022) Synthèse et caractérisation de feuilles d'héliotrope modifié pour l'adsorption des polluants organiques à partir de milieux aqueux. Thèse de Doctorat en Chimie Physique, spécialité: Chimie Analytique et Environnement. Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences. Soutenue publiquement le 26 juillet 2022.

[22] Jahanban-Esfahlan, A., & Amarowicz, R. (2018). Walnut (Juglans regia L)pyroligneous acid: Chemical constituents and functional applications. RSC Advances, Issue 40, 2018.

- [23] Jahanban-Esfahlan, A., Ostadrahimi, A., Tabibiazar, M., & Amarowicz, R. (2019). A comprehensive review on the chemical constituents and functional uses of walnut (*Juglans spp.*) husk. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(16), 3920.
- [24] ZEMOURI, K. & ZOUGAGH, D. (2019). Étude de l'adsorption de colorants organiques (Bleu de Méthylène et Méthyle Orange) sur les coquilles de noix de coco. Mémoire de Master en Génie des Procédés, option Génie Chimique. Université Abderrahmane MIRA de Béjaïa, Faculté de Technologie, Département de Génie des Procédés. Année universitaire: 2018/2019.
- [25] Jain, R. et al. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. *Journal of environmental Management*, 85 (4), 956-964 (2007).
- [26] Ren, Y. et al., study on the mechanism of high effective mineralization of rhodamine B in three dimensional electrochemical system with $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @CNTs particle electrodes. *Separation and purification technology*, 314, 123616 (2023).
- [27] Arora, C., Mariyam, A., & co-authors. (2021). Adsorptive removal of dyes. In M. Naushad & E. Lichtfouse (Eds.), *Management of Contaminants of Emerging Concern (CEC) in Environment* (pp. 263-296). Elsevier.
- [28] MEDEKHEL, A. Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif. Mémoire de Master, Université Echaid Hamma lakhder-el oued. 2018.
- [29] Sakib, M. N., Mallik, A. K., & Rahman, M. M. (2021). Update on chitosan-based electrospun nanofibers for wastewater treatment: A review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2, 100064. 2021.100064.
- [30] Boucif, F. L'étude de l'adsorption des polluants par des biomatériaux issus des déchets de dattes. Mémoire de Master en Chimie, spécialité Chimie Inorganique, Université Moulay Tahar de Saïda, Algérie. Année universitaire 2023/2024.
- [31] Iftexhar, S., Ramasamy, D. L., Srivastava, V., Asif, M. B., & Sillanpää, M. (2018). Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review. *Chemosphere*, 204, 413-430.
- [32] Revellame, E.D. et al. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1, 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>. 2020.
- [33] Rostamian, R. et al. Preparation and neutralization of forcespun chitosan nanofibers from shrimp shell waste and study on its uranium adsorption in aqueous media. *Reactive and Functional Polymers*, 143, Article 104335. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104335>. 2019.
- [34] HEMIDA, Meryem Nesrine. Étude de l'adsorption du cadmium sur un charbon actif issu d'algue marine. Mémoire de fin d'étude, Master 2 en Génie des Procédés, Université 8 Mai

1945 Guelma, Algérie, Juin 2022.

[35] Schéma représentatif du procédé d'adsorption –image tirée de Google.

