

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

Departement de Science de la matiere

قسم علوم المادة

MEMOIRE

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de master en Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Intitulé :

Optimisation des conditions opératoires d'élimination des micropolluants (BM et MO) par un déchet (noyau de pêche) suivi par spectroscopie infra-rouge

Présenté par :

Benouis Imene

Allaoui Aicha

Soutenu le 17/06/2026, devant le jury composé de :

Mme.Miloudi Safia	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Président
Mme Ould kada Zahra	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Encadrant
M.Boutaleb Miloud	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Examinatrice

Année universitaire 2025/2026

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été menés au sein du laboratoire de l'Université Dr Moulay
Tahar de Saïda.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre promotrice, Madame **Ould Kada Zahra**, pour sa disponibilité, ses conseils précieux et son accompagnement scientifique constant tout au long de ce travail. Sa confiance et ses orientations ont été déterminantes dans la réussite de notre projet.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance aux membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant d'évaluer nos travaux :

- Madame **Miloudi Safia** : Nous vous remercions d'avoir accepté de présider notre jury de soutenance.
- Madame **Ould Kada Zahra** : Nous vous réitérons notre gratitude pour votre encadrement et votre suivi dévoué.
- Monsieur **Boutaleb Miloud** : Nous vous remercions pour l'intérêt que vous portez à notre étude en acceptant d'en être l'examineur.

Nous adressons également nos sincères remerciements à Monsieur **Ben Mohamed** pour son aide technique indispensable et son accueil chaleureux au sein du laboratoire. Cette assistance et cette précieuse collaboration ont été d'une grande valeur pour la réalisation expérimentale de notre étude.

Enfin, nos remerciements les plus chaleureux s'adressent à nos familles respectives pour leur soutien indéfectible, leur patience et les sacrifices consentis tout au long de notre parcours universitaire. Nous remercions également tous nos amis et tous ceux qui, de près ou de loin, nous ont apporté aide et encouragement durant l'élaboration de ce mémoire.

Toutes nos excuses à ceux que nous aurions pu oublier ou omettre de citer.

Dédicace

Au nom d'ALLAH, le Tout Miséricordieux.

À moi-même : Pour ma persévérance, mon courage et ma foi en ce chemin. Pour chaque nuit blanche et chaque épreuve surmontée. Ce travail est le fruit de ma détermination, et je me le dédie avec fierté.

À mes **chers parents**, les prunelles de mes yeux et ma grande raison de vivre, ceux grâce à qui j'existe et je suis ce que je suis aujourd'hui.

À ma mère, qui a beaucoup souffert pour nous et qui reste mon amie éternelle.

À mon père, qui m'a entourée de sa tendresse et de son amour, qui m'a encouragée, soutenue, et qui sera mon éternel exemple.

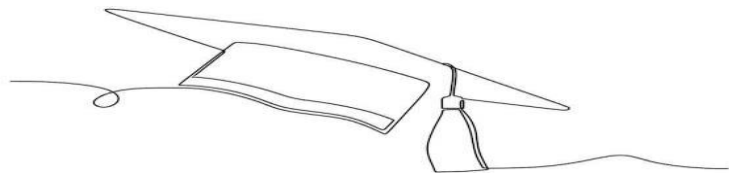
À mes chères sœurs : **Radjaa et Mehnia**.

À mes chers frères : **Abdelhak et Abdeslam**.

À ma binôme, **Aïcha Allaoui**, pour notre précieuse complicité et les efforts que nous avons partagés ensemble.

À toutes **mes amies**, pour leur soutien constant et leur présence à mes côtés.

À tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin, que ce travail soit le témoignage de ma reconnaissance.



Imene.....

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Je rends grâce à Dieu, dont la bienveillance permet l'accomplissement de toute œuvre.

Je dédie ce modeste travail à :

À moi-même, qui ai persévéré, travaillé et surmonté les difficultés, convaincue que chaque effort trouve sa juste récompense, et que ce succès est le fruit de mon engagement et de ma détermination.

À mes parents : ma mère et mon père, sources d'amour, de dévouement et de sacrifice, qui ont toujours été mon premier soutien dans la vie, et grâce à qui je puise ma force et ma volonté. Je leur exprime ici toute ma gratitude et ma reconnaissance.

À ma seule sœur, compagne de route et source de joie dans ma vie, qui a toujours été un soutien précieux dans les moments de joie comme de difficulté.

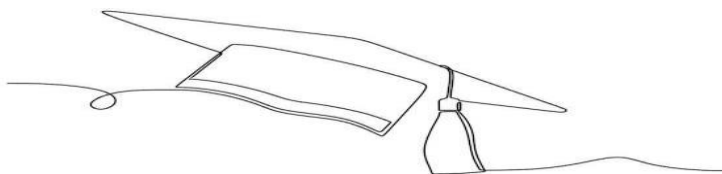
À ma partenaire de ce travail de fin d'études, avec qui j'ai partagé des moments de collaboration et d'effort, et dont la présence a été une motivation pour donner le meilleur de moi-même.

À ma famille, dans toute sa simplicité et sa grandeur, qui m'a entourée d'amour et de prières, et qui a toujours été une source de réconfort et de stabilité.

À mes amis et camarades de promotion, avec qui j'ai partagé les plus beaux et les plus difficiles moments de mon parcours universitaire, ainsi qu'à mes professeurs distingués, qui ont éclairé mon chemin par leur savoir et leur guidance.

Et à tous ceux que la vie a emportés et qui n'ont pas pu être présents à mes côtés en ce moment, mais dont la présence, l'empreinte ou la prière ont un jour soutenu mon parcours.

À tous, je dédie ce travail, en espérant qu'il soit utile et qu'il représente une étape vers un avenir meilleur.



Aicha.....

Liste des abréviations

- **A** : Absorbance.
- **MO** : méthyleOrange
- **BM** : Bleu de méthylène.
- **C** : Concentration initiale du soluté (mg L⁻¹).
- **C_e** : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg L⁻¹).
- **C_t** : Concentration résiduelle du soluté à l'instant t (mg L⁻¹).
- **K₁** : Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (min⁻¹).
- **K₂** : Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre (mg g⁻¹ min⁻¹).
- **m** : Masse de l'adsorbant (g).
- **PPO** : Pseudo-premier-ordre.
- **PSO** : Pseudo-second-ordre.
- **Q_e** : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg g⁻¹).
- **Q_{e, cal}** : Capacité d'adsorption à l'équilibre calculée (mg g⁻¹).
- **Q_{e, exp}** : Capacité d'adsorption à l'équilibre expérimentale (mg g⁻¹).
- **Q_t** : Quantité adsorbée au temps t (mg g⁻¹).
- **R(%)** : Rendement d'élimination de BM.
- **R²** : Coefficient de corrélation linéaire.
- **T** : Température (K). UV : Ultra-violet.
- **V** : Volume de la solution (L).
- **R** : constante des gaz parfaits 8,31447 J.mol⁻¹.K⁻¹
- **ΔG°** : Energie libre (KJ. mol⁻¹).
- **ΔH°** : Enthalpie.
- **ΔS°** : Entropie (J.mol⁻¹. K⁻¹).
- **K_l** : Constante de Langmuir .
- **K_f** : Constante de Freundlich.
- **n** : Intensité d'adsorption dans le modèle de Freundlich.
- **LnK_c** : Logarithme naturel de la constante d'équilibre
- **FTIR** : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
- **UV-Vis** : Spectrophotométrie Ultraviolette-Visible.
- **IR** : Spectroscopie Infrarouge

Liste des figures

Figure 1 : Représentation du spectre électromagnétique.....	8
Figure 2 : Les principaux modes de vibrations moléculaires (Élongation et Déformation) avec domaines de fréquences.....	13
Figure 3 : Les différents modes de vibrations moléculaires [18]	15
Figure 4 : Le Bleu de Méthylène (BM)	21
Figure 5 : structure chimique du bleu de méthylène	22
Figure 6 : L'Orange de Méthyle (OM).....	24
Figure 7 : structure chimique du L'Orange de Méthyle (OM).....	24
Figure 8 : Langmuir adsorption isotherm.....	33
Figure 9 : Freundlich adsorption isotherm	35
Figure 10 : Temkin adsorption isotherm	36
Figure 11 : Dubinin-Radushkevich isotherm.....	37
Figure 12 : Representation des différentes isothermes d'adsorption [58].....	38
Figure 13 : Structure anatomique du fruit de pêche	46
Figure 14 : Structure de la biomasse lignocellulosique (cellulose, hemicellulose et lignine).....	48
Figure 15 : Noyaux de pêches bruts	54
Figure 16 : Evolution de la masse du déchets de pêche en fonction du temps.....	56
Figure 17 : Noyaux de pêches bruts	57
Figure 18 : Separation des coques dures et des amandes internes	57
Figure 19 : Coques de noyaux de pêches après concassage.....	58
Figure 20 : Coques de noyaux de pêches concassées et séchées	58
Figure 21 : Poudre brute obtenue après broyage mécanique.....	59
Figure 22 : Lavage de purification sous agitation magnétique (Suivi du pH).....	59
Figure 23 : Poudre humide après decantation et filtration	60
Figure 24 : Poudre finale de noyaux de pêches purifiée, tamisée et prête à l'emploi.....	60
Figure 25 : structure chimique du L'Orange de Méthyle (OM).....	62
Figure 26 : Courbe d'étalonnage de MO.....	63
Figure 27 : structure chimique du bleu de méthylène	64
Figure 28 : Courbe d'étalonnage de BM.....	65
Figure 29 : Les solutions aqueuses de méthyle orange	66
Figure 30 : Les solutions aqueuses de bleu méthylène.....	66
Figure 31 : Évolution de la capacité d'adsorption (Qe) en fonction du temps de contact.....	70

Figure 32 : Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination (R%) du méthyle orange	71
Figure 33 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption (Qe) du MO.....	71
Figure 34 : Influence de la concentration initiale sur le rendement d'élimination (R%) du MO..	72
Figure 35 : Variation de la capacité d'adsorption (Qe) en fonction de la masse de l'adsorbant	73
Figure 36 : Influence de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination (R%).....	73
Figure 37 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption (Qe) du méthyle orange.....	74
Figure 38 : Influence de la température sur le rendement d'élimination (R%) du méthyle orange	74
Figure 39 : Effet de PH sur la capacité d'adsorption (Qe) du méthyle orange	75
Figure 40 : Influence de pH sur le rendement d'élimination (R%) du méthyle orange	75
Figure 41 : Evolution de la capacité d'adsorption (Qe) en fonction du temps de contact.	76
Figure 42 : Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination (R%) du bleu méthylène.....	76
Figure 43 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption (Qe) du BM	77
Figure 44 : influence de la concentration initiale sur le rendement d'élimination (R%) du BM	77
Figure 45 : Variation de la capacité d'adsorption (Qe) en fonction de la masse de l'adsorbant.....	78
Figure 46 : Influence de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination (R%)	79
Figure 47 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption (Qe) su bleu méthylène.	79
Figure 48 : Influence de la Temperature de l'adsorbant sur le rendement d'élimination (R%).....	80
Figure 49 : Effet de la PH sur la capacité d'adsorption (Qe) su bleu méthylène.....	81
Figure 50 :Influence de pH de l'adsorbant sur le rendement d'élimination (R%)....	81
Figure 51 : Spectre infrarouge dechets de noyaux de peches	82
Figure 52 : Spectre IR de noyaux de peches avec MO	83
Figure 53 : Spectre IR de noyaux de pêches avec BM	84
Figure 54 : Isotherme d'adsorption du Méthyl Orange sur les noyaux de pêche.....	86

Figure 55: Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les noyaux de Figure.....	86
Figure 56: Isotherme d'adsorption du Méthylorange (MO) selon le modèle de Langmuir.....	86
Figure 57: Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène (BM) selon le modèle de Langmuir (forme linéarisée).....	89
Figure 58: Isotherme d'adsorption du Méthylorange (MO) selon le modèle de Freundlich	93
Figure 59: Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène (BM) selon le modèle de Freundlich	93
Figure 60: du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du méthyle orange (MO) sur la poudre des coques des noyaux de pêche.....	.94
Figure 61: Courbe du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour l'adsorption du méthyle orange (MO) sur la poudre des coques des noyaux de pêche	95
Figure 62: Courbe du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène (MB) sur la poudre des coques des noyaux de pêche.....	.97
Figure 63: Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les noyaux de pêche.	98
Figure 64: Droite de Van 't Hoff pour le Méthyle Orange (MO)	100
Figure 65: Droite de Van 't Hoff pour le Bleu Methylene (BM).....	101

Liste des tableaux

Tableau 1: comparaison des propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène (BM) et de l'orange de méthyle (MO)	25
Tableau 2 : Comparaison synthétique entre la physisorption et la chimisorption	29
Tableau 3 : Produits et matériels utilisés	52
Tableau 4 : Suivi des paramètres (pH et de couleur) lors des cycles de lavage de la poudre de noyaux de pêches	54
Tableau 5 : Évolution de la masse des déchets de pêches au cours du séchage à 50°C.	55
Tableau 6 : Valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration massique de (MO)	63
Tableau 7 : Valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration du bleu de méthylène (BM).....	64
Tableau 8 : Influence de la concentration initiale en colorant sur les paramètres d'adsorption du MO	72
Tableau 9 : Étude de l'influence de la masse de l'adsorbant (noyaux de pêches) sur le processus d'adsorption du BM.....	73
Tableau 10 : Étude de l'influence de la température de l'adsorbant (noyaux de pêches) sur le processus d'adsorption du OM.....	75
Tableau 11 : Étude de l'influence de la température de l'adsorbant (noyaux de pêches) sur le processus d'adsorption du BM	77
Tableau 12 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du BM.	79
Tableau 13 : Etude de l'influence de la masse de l'adsorbant (noyaux de pêches) sur le processus d'adsorption du BM	83
Tableau 14 : Etude de l'influence de la température de l'adsorbant (noyaux de pêches) sur le processus d'adsorption du BM	85
Tableau 15 : Etude de l'influence de PH de l'adsorbant (noyaux de pêches) sur le processus d'adsorption du BM	87
Tableau 16 : Les bandes d'adsorption caractéristiques de noyaux de pêches après l'adsorption	89

Tableau 17 : Parametres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour le MO et le BM	93
Tableau 18 : Parametres de l'isotherme d'adsorption de Freundlich pour le MO et le BM	96
Tableau 19 : Comparaison des paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour le BM et le MO	97
Tableau 20 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du MO	100
Tableau 21 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur la poudre de coques de noyaux de pêches	102

SOMMAIRE

Table des matières

Remerciements.....	1
Introduction Générale	1
Partie I.....	5
D'étude bibliographique.....	7
I.1. Introduction	7
I.1.2. Évolution historique de la spectroscopie IR.....	8
I.1.3. Définition de la spectroscopie	8
I.2. Le rayonnement électromagnétique (REM)	9
I.3.1 Techniques de caractérisation et d'analyse moléculaire	10
I.3.2. Méthodes d'analyse élémentaire et atomique.....	10
I.3.3 Techniques de haute énergie et d'analyse de surface	11
I.4.2. Domaines du rayonnement infrarouge	12
I.4.3. Les vibrations moléculaires	12
I.4.4. Facteurs influençant la fréquence de vibration.....	14
I.4.5. Les modes de vibrations moléculaires.....	14
II- Les colorants	17
II.1. Généralités sur les colorants	18
II.2.Types de colorants	18
II.2.1. Selon leur origine.....	18
II.2.2.Selon leur mode d'application.....	18
II.3.Familles chimiques des colorants	19
II.4.Toxicité des colorants	19
II.1.1. Applications des colorants ...	20
II.1.2. Présentation des colorants étudiés : Bleu de méthylène et Méthyl orange Le Bleu de Méthylène (BM).....	21
II.1.3. II. 1.2.Propriétés spectrales.....	22
II. 1.3.Toxicité et Impact Environnemental	22
II. 1.4.Dégradation et persistance.....	22
II. 2.1. L'Orange de Méthyle (OM)	23

II. 2.2. Comportement Spectral.....	24
II. 2.3. Importance dans l'Adsorption	24
II. 2.4. Toxicité et Risques Environnementaux.....	24
II. 2.5. Stabilité et Voies de Dégradation.....	25
II. 2.6. Utilisations de l'Orange de Méthyle (OM).....	25
III- Le Phénomène d'Adsorption	27
Le Phénomène d'Adsorption : Fondements et Mécanismes.....	28
III.1. Introduction au phénomène d'adsorption	28
III.2. Terminologie fondamentale [53]	28
III.3. Classification et forces de liaison	28
III.4. Paramètres influençant la capacité d'adsorption	29
III.5. Modélisation de l'équilibre (Isothermes d'adsorption)	30
III.6. Types des isothermes d'adsorption en phase Liquide / Solide.....	36
III.7. Cinétique d'adsorption et mécanismes de transfert.....	38
I.3. Types thermodynamiques de l'adsorption	39
I.4. Aperçus sur le noyau de pêche.....	41
I.5. Notion de valorisation des déchets agricoles.....	42
I.6. Impact des déchets agroalimentaires sur l'environnement et la santé	42
I.6.1. Conséquences sanitaires et écologiques	42
I.7. Classification des déchets.....	42
III.8. Voies de valorisation des noyaux de pêches	43
III.8.1. Valorisation par l'alimentation animale	43
III.8.2. Valorisation par compostage	43
Valorisation par méthanisation	43
I.8. Généralités sur la pêche et l'endocarpe du noyau	44
I.8.1. Présentation de l'espèce	44
I.8.2. Description botanique de l'endocarpe.....	44
I.8.3. Composition chimique de l'endocarpe.....	45
I.8.4. Applications thérapeutiques et pharmacologiques	47
I.8.4.1. Activité antioxydante.....	47
I.8.4.2. Propriétés anti-inflammatoires.....	47
I.8.4.3. Activité antitumorale — rôle de l'amygdaline.....	47

I.8.4.4. Activité antimicrobienne.....	47
I.8.5. Applications dans l'industrie cosmétique	48
I.8.5.1. Agent exfoliant mécanique.....	48
I.8.5.2. Absorption des sébums et détoxification.....	48
I.8.5.3. Apport en composés bioactifs — effet anti-âge	48
I.8.5.4. Agent de texture.....	48
I.8.6. Toxicité et précautions d'utilisation En conclusion.....	48
Partie II D'étude expérimentale	50
I. Matériels et méthodes.....	51
Introduction.....	52
I.1. Produits et matériels utilisés.....	52
I.2 Préparation de l'adsorbant.....	53
II.1 Préparation caractérisation polluants (adsorbant)	60
II.2 Essais d'adsorption.....	64
I.4 Calcul du rendements (R%) et quantités adsorbées.....	67
II. Résultats et discussion.....	67
Etude Cinétique d'adsorption du méthyle orange (MO) sur le biosorbant	69
Effet du temps de contact.....	69
II.2.1 Effet de concentration.....	70
II.2.2 Effet de masse d'adsorbant.....	71
II.2.3 Effet de température	72
II.2.4 Effet du pH.....	73
II.3 Etude Cinétique d'adsorption du Bleu méthylène (BM) sur le biosorbant	74
II.3.1 Effet de temps	74
II.3.2 Effet de concentration.....	75
II.3.3 Effet de masse	76
II.3.4 Effet de température	77
II.3.5 Effet DE PH	78
II.4 Caractérisation du bioadsorbant par spectroscopie infrarouge	80

II.4.1 Déchets de noyaux de pêches.....	80
II.4.2 Noyaux de peches apres adsorption avec MO	81
II.4.3 Noyaux de peches apres adsorption avec BM.....	82
II.5 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	83
II.6 Modèle de Langmuir.....	83
II.7 Formes linearisees les plus utilisees.....	83
II.8 Interprétation (Comparaison et Qualité de l'ajustement)	88
II.5.1 Étude de la cinétique d'adsorption.....	89
- Définition des modèles cinétiques.....	89
Modèle du pseudo-premier 1ordre.....	89
Modèle du pseudo-second ordre	89
Étude cinétique du Méthyle Orange (MO)	90
Interprétation pour le MO	91
Étude cinétique du Bleu de Méthylène (BM)	92
Interprétation pour le BM	93
Comparaison et Discussion générale (Le Différence).....	93
Étude de l'équilibre d'adsorption (Classification de Giles).....	94
II.6.1 Etude thermodynamique.....	96
II.6.2 Étude thermodynamique de l'adsorption du Méthyle Orange (MO)	97
II.6.3 Étude thermodynamique de l'adsorption du Bleu Méthylène (BM).....	98
Conclusion générale	100
Perspectives	102
Liste des références.....	104

الملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم كفاءة مادة ماصة حيوية منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة مستخلصة من المخلفات الفلاحية المتمثلة في نوى الخوخ، لاستخدامها في إزالة الملوثات الدقيقة من الأوساط المائية، حيث تم اختيار صبغتي أزرق الميثيلين (BM) وبرتقالي الميثيل (MO) كنموذجين للدراسة .

تم توصيف المادة الماصة باستخدام تقنية تحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) لتحديد المجموعات الوظيفية المسؤولة عن عملية التثبيت . كما ركز الجزء التجريبي على تحسين الظروف التشغيلية المؤثرة على كفاءة الامتصاص لكلتا الصبغتين ، مثل الرقم الهيدروجيني (PH)، الجرعة الماصة ، التركيز الابتدائي، ودرجة الحرارة.

أظهرت نتائج النمذجة الحركية المقاسة وبحلول برنامج Origin أن عملية الامتصاص الصبغتين تتبع الحركية من الرتبة الثانية (الثانية الزائفة مثلاً) مع تسجيل نسب إزالة عالية تفوق لصبغة BM وصبغة MO عند الظروف المثلى. تؤكد هذه الدراسة إمكانية تامين نوى الخوخ كبديل واعد وفعال في معالجة مياه الصرف وتصفيتها من الاصباغ العضوية

كلمات مفتاحية :الامتصاص الحيوي، نوى الخوخ ،الأزرقالميثيلين (BM) ، برتقالي الميثيل (MO)، معالجة المياه FTIR ، الحركية .

Résumé :

Cette étude vise à évaluer l'efficacité d'un biosorbant à faible coût, écologique et préparé à partir de déchets agricoles, à savoir les noyaux de pêches, pour l'élimination des micropolluants fins des milieux aqueux. Deux colorants ont été choisis comme modèles pour cette étude : le Bleu de méthylène (BM) et le Méthyl orange (MO).

Le matériau adsorbant a été caractérisé par la technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) afin de déterminer les groupements fonctionnels responsables du processus de fixation. La partie expérimentale s'est également concentrée sur l'optimisation des conditions opératoires influençant l'efficacité d'adsorption pour les deux colorants, telles que le pH, la dose du biosorbant, la Aconcentration initiale et la température.

Les résultats de la modélisation cinétique mesurée et traitée par le logiciel Origin ont montré que le processus d'adsorption des deux colorants suit une cinétique de pseudo-second ordre. Des taux d'élimination élevés ont été enregistrés, dépassant ceux du BM et du MO dans les conditions optimales. Cette étude confirme la possibilité de valoriser les

noyaux de pêches comme une alternative prometteuse et efficace pour le traitement et la purification des eaux usées des colorants organiques.

Mots-clés : Biosorption, Noyaux de pêches, Bleu de méthylène (BM), Méthyl orange (MO), Traitement des eaux, FTIR, Cinétique.

Abstract

This study aims to evaluate the efficiency of a low-cost, eco-friendly biosorbent material prepared from agricultural waste, specifically peach pits, for its use in removing fine micropollutants from aqueous media. Two dyes were chosen as models for the study: Methylene Blue (MB) and Methyl Orange (MO).

The adsorbent material was characterized using Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) to determine the functional groups responsible for the fixation process. The experimental part also focused on optimizing the operating conditions affecting the adsorption efficiency for both dyes, such as pH, adsorbent dose, initial concentration, and temperature.

The results of the kinetic modeling, measured and analyzed using Origin software, showed that the adsorption process for both dyes follows pseudo-second-order kinetics, with high removal rates recorded for MB and MO under optimal conditions. This study confirms the potential of valorizing peach pits as a promising and effective alternative for the treatment and purification of wastewater from organic dyes.

Keywords: Biosorption, Peach pits, Methylene Blue (MB), Methyl Orange (MO), Water treatment, FTIR, Kinetics.

Introduction Générale

Introduction

La pollution de l'eau est devenue l'un des problèmes les plus préoccupants auxquels le monde actuel est confronté. Cette situation résulte de l'augmentation des activités humaines entraînant ainsi la contamination de l'eau par divers polluants. Cette pollution entraîne des modifications qui touchent la composition fondamentale de l'eau telles que ses propriétés chimiques, physiques et biologiques, ce qui la rend impropre à l'utilisation[1].

Parmi les micropolluants les plus dangereux, on trouve les colorants organiques synthétiques issus des industries textiles et cosmétiques. Ils se caractérisent par leur toxicité même à de très faibles concentrations, et représentent donc un danger pour la santé humaine et pour l'environnement. L'adsorption est considérée comme l'une des méthodes privilégiées pour éliminer ces polluants, grâce à son caractère économique et son efficacité, ouvrant la voie à la valorisation des déchets naturels[3][4][7].

C'est dans cette perspective que s'inscrit notre travail, qui vise à valoriser un déchet agricole local, à savoir les noyaux de pêches, en tant que biosorbant naturel[5][6]. Nous nous sommes focalisées sur l'évaluation de l'efficacité de ce matériau pour l'élimination de deux colorants modèles : le Bleu de méthylène (**BM**) et le Méthyl orange (**MO**).

Notre travail est structuré en trois axes principaux.

- **Le premier axe (Étude expérimentale)** Consacré à l'optimisation des paramètres opératoires influençant l'adsorption, tels que le pH, la dose du biosorbent, la concentration initiale et l'effet de la température pour les deux colorants (**BM** et **MO**).
- **Le deuxième axe (Modélisation sur Origin)** Portant sur le traitement des données expérimentales via le logiciel Origin, afin de tracer les courbes d'adsorption et de réaliser une étude cinétique pour comprendre les mécanismes de fixation.
- **Le troisième axe (Caractérisation FTIR)** Dédié à l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) afin d'identifier les groupements fonctionnels de surface des noyaux de pêches responsables de l'interaction avec les polluants étudiés[8][9].

Ce mémoire est structuré en plusieurs chapitres complémentaires, portant sur l'étude de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et son application dans l'analyse

des phénomènes d'adsorption des colorants organiques sur un matériau biosorbant issu de déchets agroalimentaires.

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur la spectroscopie. Il présente les notions fondamentales relatives à l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière, ainsi que les différentes techniques spectroscopiques utilisées en analyse physico-chimique. Une attention particulière est accordée à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), en détaillant son principe, ses domaines spectraux, les vibrations moléculaires et les facteurs influençant les fréquences d'absorption. Ce chapitre met en évidence le rôle essentiel de la spectroscopie dans l'identification des groupements fonctionnels et l'étude des interactions moléculaires.

Le deuxième chapitre est dédié aux généralités sur les colorants. Il présente leur classification selon leur origine, leur mode d'application et leurs principales familles chimiques. Une attention particulière est portée aux colorants modèles étudiés, à savoir le bleu de méthylène et l'orange de méthyle, en mettant en évidence leurs propriétés physico-chimiques, leurs comportements spectraux, leur toxicité, ainsi que leurs mécanismes de dégradation et leurs applications industrielles et environnementales.

Le troisième chapitre traite du phénomène d'adsorption. Il introduit les notions fondamentales de l'adsorption solide-liquide, en distinguant la physisorption et la chimisorption, ainsi que les paramètres influençant ce processus tels que le pH, la température, le temps de contact et la dose d'adsorbant. Ce chapitre présente également les modèles d'équilibre (Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich), les modèles cinétiques (pseudo-premier et pseudo-second ordre), ainsi que l'étude thermodynamique permettant de décrire la spontanéité et la nature énergétique du processus d'adsorption.

Le quatrième chapitre est consacré à la valorisation des déchets agroalimentaires, en particulier les noyaux de pêches. Il présente les différentes voies de valorisation (alimentation animale, compostage et méthanisation), ainsi que les impacts environnementaux des déchets agroalimentaires. Ce chapitre décrit également la structure botanique et la composition chimique de l'endocarpe du noyau de pêche, riche en cellulose, hémicellulose et lignine, ce qui lui confère un potentiel intéressant pour la biosorption. Les propriétés physico-chimiques, les applications thérapeutiques,

cosmétiques et pharmacologiques sont également abordées, ainsi que les aspects liés à la toxicité et aux précautions d'utilisation. Enfin, ce chapitre met

en évidence l'intérêt de ce matériau comme biosorbant potentiel pour l'élimination des colorants, justifiant ainsi son utilisation dans cette étude.

Le Partie expérimentale sera consacré à la présentation du matériau biosorbant utilisé et à la méthodologie expérimentale adoptée pour l'étude de l'adsorption des colorants. Il inclura également l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus par spectroscopie FTIR afin de mettre en évidence les interactions entre les groupements fonctionnels du matériau et les molécules de colorants avant et après adsorption. Une conclusion générale viendra synthétiser les principaux résultats et proposer des perspectives de recherche.

Partie I :
Etude biobibliographique

I -Généralités sur la spectroscopie

I.1. Introduction

La spectroscopie occupe une place centrale dans l'arsenal des méthodes d'analyse physico-chimiques contemporaines. Elle peut être définie comme l'étude qualitative et quantitative des interactions entre le rayonnement électromagnétique et la matière [10].

Le principe fondamental repose sur le fait que la matière est organisée en niveaux d'énergie quantifiés. Lorsqu'un échantillon est soumis à un flux de photons, il ne peut absorber que les énergies correspondant exactement aux transitions entre ces niveaux. Ce phénomène donne naissance à un spectre, véritable signature moléculaire [10].

Selon l'énergie du rayonnement utilisé, la spectroscopie permet d'accéder à différentes informations : les transitions électroniques dans l'UV-Visible, les vibrations des liaisons dans l'Infrarouge, ou encore les changements de spin nucléaire en RMN [10].

La spectroscopie joue un rôle clé dans l'étude de l'élimination des polluants par adsorption, car elle permet de comprendre les interactions à l'échelle moléculaire entre l'adsorbant et les polluants [11].

Ainsi, elle constitue un outil indispensable pour l'élucidation structurale. Dans ce cadre, notre étude se focalise sur l'utilisation de la spectroscopie IR pour caractériser les groupes fonctionnels à la surface de notre matériau et le suivi des processus chimiques [11].

I.1.2. Évolution historique de la spectroscopie IR

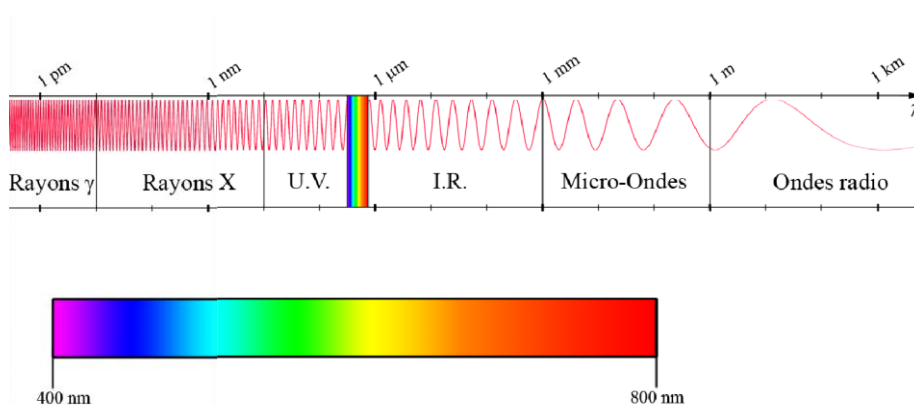
L'histoire de la spectroscopie infrarouge a débuté en 1800 avec la découverte du rayonnement thermique par William Herschel [12]. Cependant, l'application de cette technique à l'analyse chimique ne s'est développée qu'au début du XXe siècle grâce aux travaux pionniers de William Coblentz, qui a répertorié les spectres de centaines de composés organiques.

Le véritable tournant technologique a eu lieu dans les années 1960 avec l'introduction de l'interférométrie et de la Transformée de Fourier (FTIR) [13].

. Cette avancée a permis une analyse beaucoup plus rapide et précise des matériaux complexes. Aujourd'hui, cette méthode est devenue un outil de référence pour caractériser la structure chimique des biomasses végétales, notamment pour identifier les groupements fonctionnels des noyaux de pêches après différents traitements physico-chimiques.

I.1.3. Définition de la spectroscopie

La spectroscopie est une méthode d'analyse physico-chimique qui étudie l'interaction entre le rayonnement électromagnétique (la lumière) et la matière (atomes ou molécules). Cette science permet d'obtenir des informations précises sur la structure, la composition et les propriétés chimiques d'un échantillon. Lorsque la lumière rencontre la matière, elle provoque des changements d'états énergétiques qui se manifestent principalement sous



trois formes :

Figure I.1 : Représentation du spectre électromagnétique

- **L'Absorption**

L'échantillon capte une partie de l'énergie lumineuse. C'est le principe utilisé dans notre étude (FTIR).

- **L'Émission**

La matière libère de l'énergie sous forme de rayonnement après avoir été excitée.

- **La Diffusion**

Le rayonnement change de direction après avoir frappé les particules de l'échantillon. Le résultat de cette interaction est enregistré sous forme d'un spectre, qui est la représentation de l'intensité du signal en fonction de la longueur d'onde ou du nombre d'onde.

I.2. Le rayonnement électromagnétique (REM)

Le rayonnement électromagnétique représente le vecteur d'information essentiel en spectroscopie. Il peut être défini comme une perturbation des champs électriques et magnétiques qui se propage dans l'espace. Pour mieux comprendre son comportement lors de l'analyse de nos échantillons, il est indispensable d'aborder sa double nature :

- **L'aspect ondulatoire**

Dans ce modèle, le rayonnement est décrit comme une onde sinusoïdale caractérisée par sa longueur d'onde (λ) et sa fréquence (ν). C'est ce paramètre qui permet de classer les radiations dans le spectre (UV, Visible, Infrarouge).

- **L'aspect corpusculaire**

Ici, le rayonnement est perçu comme un flux de particules énergétiques appelées photons. La relation fondamentale qui lie l'énergie d'un photon à sa fréquence est l'équation de **Planck-Einstein**, définie par :

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Où :

- ❖ **E** : Énergie du photon (**Joules**).
- ❖ **h** : Constante de Planck (**6.62×10^{-34} J.s**).
- ❖ **ν** : Fréquence du rayonnement (**Hz**).
- ❖ **c** : Vitesse de la lumière (**3×10^8 m/s**).
- ❖ **λ** : Longueur d'onde (**m**).

I.3. Les différents types de spectroscopie

Il existe plusieurs méthodes spectroscopiques utilisées au laboratoire pour identifier ou doser une substance. Le choix de la technique dépend principalement de l'énergie du rayonnement et de l'information recherchée :

I.3.1 Techniques de caractérisation et d'analyse moléculaire

Plusieurs techniques spectroscopiques sont utilisées pour l'étude et l'identification des structures moléculaires. Chacune repose sur un principe physique spécifique et fournit des informations complémentaires sur l'échantillon analysé.

- **Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF / FTIR)**

Cette technique est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par les liaisons chimiques, entraînant des transitions vibrationnelles caractéristiques. Elle est principalement utilisée pour identifier rapidement les groupements fonctionnels présents dans une molécule[14].

- **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

La RMN exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux, notamment ^1H et ^{13}C , placés dans un champ magnétique externe. Elle constitue un outil essentiel pour déterminer la structure détaillée des molécules et l'organisation des atomes[14].

- **Spectrométrie de masse (SM)**

Cette méthode ne repose pas sur l'absorption de rayonnement, mais sur l'ionisation des molécules suivie de leur fragmentation. Les fragments sont ensuite séparés selon leur rapport masse/charge (m/z). Elle permet de déterminer la masse molaire et d'obtenir des informations structurales[14].

- **Spectroscopie UV-Visible**

Elle consiste à mesurer l'absorption de la lumière dans les domaines ultraviolet et visible, ce qui induit des transitions électroniques. Elle est souvent utilisée pour le dosage de composés organiques conjugués ou de complexes colorés[14].

- **Spectroscopie Raman**

Technique complémentaire de l'infrarouge, elle repose sur la diffusion inélastique de la lumière (effet Raman). Elle est particulièrement adaptée à l'étude des solides, des polymères et de certains milieux aqueux[14].

I.3.2. Méthodes d'analyse élémentaire et atomique

Ces méthodes permettent l'identification et le dosage des éléments chimiques présents dans un échantillon, en particulier les métaux.

- **Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)**

Elle repose sur l'absorption de radiations par des atomes à l'état fondamental, après atomisation de l'échantillon. Elle est largement utilisée pour le dosage des éléments traces métalliques[14].

- **ICP-OES (spectroscopie d'émission optique par plasma)**

Dans cette technique, les atomes sont excités dans un plasma à très haute température et émettent un rayonnement caractéristique. Elle permet l'analyse simultanée de plusieurs éléments[14].

- **Photométrie de flamme**

Il s'agit d'une méthode plus simple basée sur l'émission lumineuse de certains métaux alcalins et alcalino-terreux lors de leur excitation dans une flamme[14].

I.3.3 Techniques de haute énergie et d'analyse de surface

Ces techniques sont utilisées pour étudier la composition globale ou la surface des matériaux grâce à des interactions de haute énergie.

- **Fluorescence des rayons X (XRF)**

Cette technique non destructive repose sur l'émission de rayons X secondaires par l'échantillon après excitation. Elle permet de déterminer la composition élémentaire globale des matériaux solides[14].

- **XPS (spectroscopie photoélectronique X)**

Elle est basée sur l'effet photoélectrique et mesure l'énergie cinétique des électrons émis par la surface. Elle fournit des informations précises sur la composition chimique superficielle[14].

- **Résonance paramagnétique électronique (RPE)**

Cette technique est analogue à la RMN mais s'applique aux espèces contenant des électrons non appariés. Elle est particulièrement utilisée pour l'étude des radicaux libres et des espèces paramagnétiques[14].

I.4. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

I.4.1. Principe de la méthode

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par la matière. Lorsqu'un faisceau d'infrarouges traverse l'échantillon (dans notre cas, la poudre de noyaux de pêches), les liaisons chimiques absorbent de l'énergie à des fréquences spécifiques. Cela provoque des transitions entre différents niveaux d'énergie vibrationnelle. Le spectre ainsi obtenu permet d'identifier les groupements fonctionnels présents grâce à leurs bandes d'absorption caractéristiques [15].

. I.4.2. Domaines du rayonnement infrarouge

Le spectre infrarouge est divisé en trois régions principales définies par le nombre d'onde(ν):

- ❖ L'Infrarouge proche ($12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).
- ❖ L'Infrarouge moyen ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) : C'est la zone la plus utilisée pour la caractérisation de la biomasse car elle contient les vibrations fondamentales des molécules organiques [16].
- ❖ L'Infrarouge lointain ($400 - 10 \text{ cm}^{-1}$).

I.4.3. Les vibrations moléculaires

Dans une molécule, les atomes ne sont pas statiques ; ils sont en **mouvement perpétuel** de vibration. Lorsqu'une molécule absorbe l'énergie du rayonnement IR, ses liaisons entrent dans des **modes de vibration spécifiques**. Ces vibrations dépendent de la **force de la liaison** et de la **masse des atomes**.

On distingue deux types fondamentaux de vibrations :

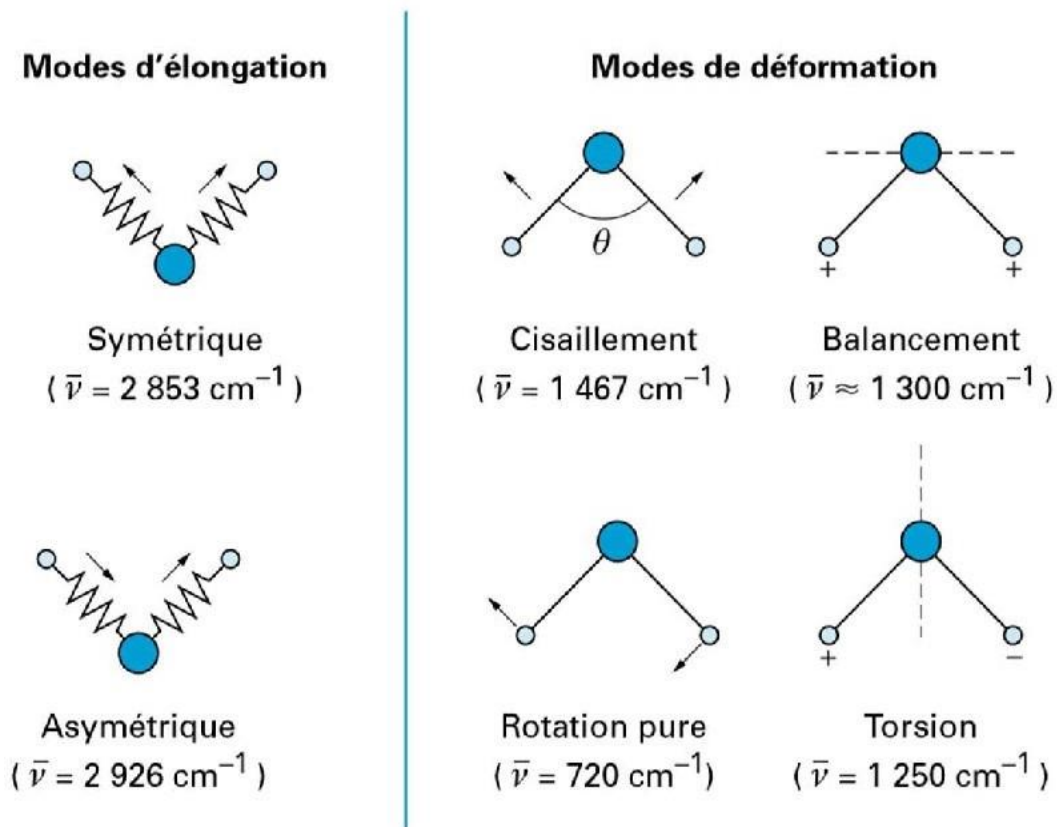


Figure I.2 : Les principaux modes de vibrations moléculaires (Élongation et Déformation) avec leurs domaines de fréquences.

A. Vibrations d'élongation (Stretching)

Elles consistent en une variation rythmique de la **distance interatomique** le long de l'axe de la liaison.

- ❖ **Élongation symétrique** : Les atomes s'éloignent et se rapprochent du centre en même temps.
- ❖ **Élongation asymétrique** : Un atome s'approche pendant que l'autre s'éloigne.

B. Vibrations de déformation (Bending)

Elles impliquent un changement de **l'angle de liaison** entre deux atomes «sans modifier la distance qui les sépare. Ces mouvements sont souvent comparés à des "mouvements de ciseaux" (scissoring) ou de balancement. Elles demandent généralement **moins d'énergie** que les vibrations d'élongation.

I.4.4. Facteurs influençant la fréquence de vibration

La position d'une bande d'absorption dans un spectre IR n'est pas le fruit du hasard. Elle est régie par deux paramètres physiques essentiels (selon **la loi de Hooke**) :

- **La force de la liaison (k)**

Plus la liaison chimique est **forte** (triple > double > simple) «plus la **fréquence de vibration** est élevée. Par exemple «la liaison C=O absorbe à une fréquence plus haute que la liaison

C-O.

- **Le terme k**

désigne la constante de force de la liaison. Il reflète la rigidité de la liaison chimique : plus la liaison est multiple (double ou triple) «plus sa force de rappel est grande «ce qui augmente sa fréquence d'absorption."

- **La masse des atomes (m)**

Plus les atomes liés sont **légers** (comme l'Hydrogène) «plus ils vibrent rapidement. C'est pour cela que les liaisons avec l'hydrogène (O-H, C-H) se situent tout à fait à gauche du spectre (**hautes fréquences**).

I.4.5. Les modes de vibrations moléculaires

Les atomes au sein d'une molécule ne sont pas statiques ; ils sont animés de mouvements vibratoires constants. On distingue généralement deux grands types de vibrations[17]:

- **Vibrations d'élongation (Stretching)**

Elles consistent en une variation rythmique de la distance interatomique le long de l'axe de la liaison. Ces vibrations demandent une énergie élevée et apparaissent souvent entre 4000 et 1500 cm^{-1} .

- **Vibrations de déformation (Bending) :**

Elles correspondent à une modification de l'angle formé par deux liaisons. Elles nécessitent moins d'énergie que l'élongation et se situent généralement dans la zone dite de "l'empreinte digitale" (au-dessous de 1500 cm^{-1}).

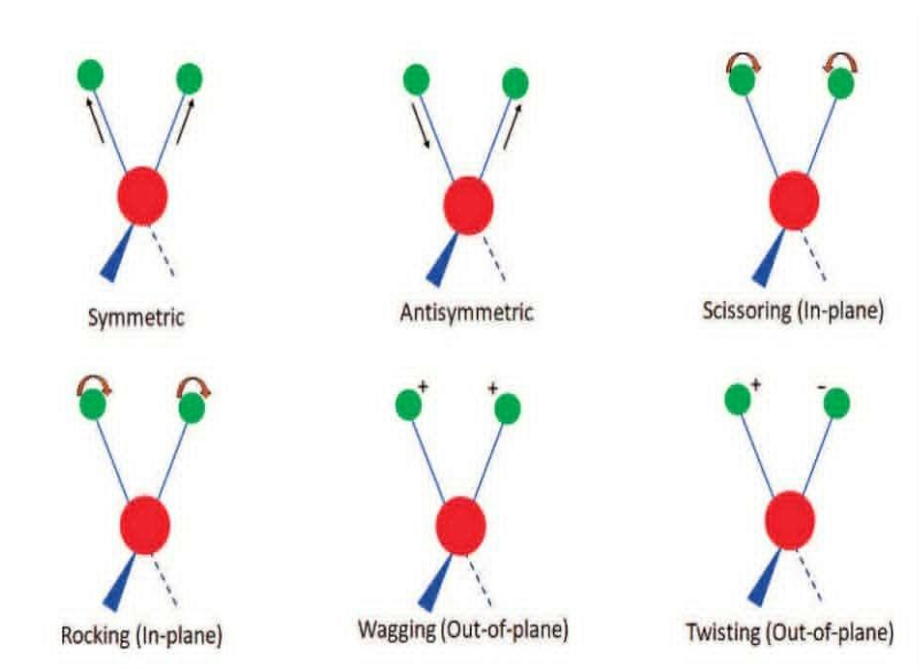


Figure I.3 : Les différents modes de vibrations moléculaires[18].

I.6. Rôle de la Spectroscopie Infra-Rouge (FTIR) dans l'étude

La spectroscopie IRTF est l'outil analytique majeur pour caractériser les groupements fonctionnels de surface des noyaux de pêches[19].

❖ Avant adsorption

Identification des pics (ex: OH à 3400 cm^{-1} , $C=O$ à 1730cm^{-1} , $C-O$ à 1050cm^{-1})[19].

❖ Après adsorption

L'observation d'un déplacement (shift) de ces pics ou une variation d'intensité confirme l'implication de ces groupements dans la fixation du micropolluant[19].

II-Généralité sur Les colorants

I.1. Généralités sur les colorants

Les colorants sont des substances organiques ou inorganiques capables de conférer une couleur durable à différents matériaux tels que les textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques ou encore les produits alimentaires. La propriété colorante d'un composé est liée à sa structure moléculaire, notamment à la présence de groupes chromophores responsables de l'absorption de la lumière visible et de groupes auxochromes qui renforcent l'intensité de la coloration [20].

La majorité des colorants utilisés industriellement sont des composés organiques synthétiques dérivés principalement du pétrole. Grâce à leur stabilité chimique, leur pouvoir colorant élevé et leur faible coût de production, ils ont progressivement remplacé les colorants naturels dans de nombreux secteurs industriels [21].

Les colorants représentent une catégorie importante de polluants organiques en raison de leur forte résistance à la dégradation naturelle. Une partie significative des colorants utilisés dans les procédés industriels est rejetée dans les effluents, ce qui constitue une source importante de contamination des milieux aquatiques [22].

I.2. Types de colorants

Les colorants peuvent être classés selon leur origine ou selon leur mode d'application.

I.2.1. Selon leur origine

- **Colorants naturels**

Les colorants naturels sont extraits de sources végétales, animales ou minérales. Ils ont été utilisés pendant des siècles avant l'apparition des colorants synthétiques. Parmi les exemples les plus connus figurent l'indigo, la chlorophylle et le carmin [23].

- **Colorants synthétiques**

Les colorants synthétiques sont obtenus par synthèse chimique. Ils représentent aujourd'hui plus de 90 % des colorants utilisés dans le monde grâce à leur grande variété de couleurs, leur stabilité et leur facilité de fabrication [24].

I.2.2. Selon leur mode d'application

On distingue principalement :

- Les colorants acides.
- Les colorants basiques (cationiques).
- Les colorants directs.
- Les colorants réactifs.
- Les colorants dispersés.
- Les colorants à mordant.
- Les colorants de cuve [25].
- Le bleu de méthylène appartient à la famille des colorants basiques cationiques, tandis que le méthyl orange est un colorant azoïque anionique largement utilisé comme indicateur de pH [26].

I.3. Familles chimiques des colorants

La classification chimique des colorants repose sur la nature des groupes chromophores présents dans leur structure moléculaire.

I.3.1. Colorants azoïques

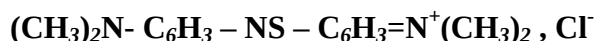
Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante. Ils contiennent une ou plusieurs liaisons azo ($-N=N-$) reliant deux noyaux aromatiques. Ils représentent environ 60 à 70 % de la production mondiale des colorants [27].

Exemple : L'**azobenzene** (de formule semi-développée : $C_6H_5 - N=N - C_6H_5$) est le représentant le plus simple de cette catégorie. Il sert de structure de base pour la synthèse de nombreux colorants azoïques.

I.3.2. Colorants triphénylméthanés

Cette famille comprend notamment le bleu de méthylène. Ces colorants sont caractérisés par la présence de plusieurs noyaux aromatiques liés à un carbone central. Ils présentent généralement des couleurs intenses et une bonne solubilité dans l'eau [28].

Exemple : Le Bleu de méthylène C'est le représentant le plus célèbre de cette classe. Sa structure chimique se développe autour d'un système hétérocyclique central lié à des groupements aromatiques, représentée par la formule semi-développée globale suivante :



I.3.3. Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont dérivés de l'anthraquinone. Ils se distinguent par leur

excellente résistance à la lumière et aux agents chimiques [29].

Exemple : L'Alizarine C'est l'un des exemples les plus représentatifs de cette catégorie. Ce colorant, d'origine naturelle (extrait de la garance), possède une structure chromophore rigide dérivée de l'anthraquinone, caractérisée par la formule semi-développée linéaire suivante : $C_{14}H_6O_2(OH)_2$

I.3.4. Colorants indigoïdes

Cette famille est représentée principalement par l'indigo utilisé dans la teinture des textiles, notamment le denim [30].

Exemple : L'Indigo (ou Indigoatine) C'est le composé emblématique de cette famille, Historiquement extrait de l'indigotier. Sa structure moléculaire est plane et hautement conjuguée, représentée par la formule semi- développée suivante : $C_8H_5NO=C_8H_5NO$

I.3.5. Colorants xanthènes

Les colorants xanthènes tels que la fluorescéine et l'éosine sont largement utilisés dans les domaines biomédical et analytique en raison de leurs propriétés fluorescentes [31].

Exemple : La Fluorescéine C'est l'un des colorants xanthéniques les plus utilisés pour ses propriétés de fluorescence ntense. Sa structure tricyclique centrale (noyau xanthène) est représentée par la formule semi-développée globale suivante : $C_{20}H_{12}O_5$

I.4. Toxicité des colorants

La présence des colorants dans les eaux usées constitue un problème environnemental majeur. Même à faible concentration, ils peuvent réduire la pénétration de la lumière dans les milieux aquatiques, perturbant ainsi les phénomènes de photosynthèse et l'équilibre des écosystèmes [32].

Certains colorants et leurs produits de dégradation présentent une toxicité élevée pour les organismes vivants. Les colorants azoïques peuvent notamment générer des amines aromatiques susceptibles d'être mutagènes ou cancérigènes [33].

Le bleu de méthylène est généralement considéré comme moins toxique à faibles concentrations et possède même certaines applications médicales. Cependant, à des concentrations élevées, il peut provoquer des effets toxiques sur les organismes aquatiques [34].

Le méthyl orange est également susceptible d'entraîner des effets néfastes sur l'environnement lorsqu'il est rejeté dans les eaux sans traitement approprié. Sa dégradation peut conduire à la formation de composés aromatiques potentiellement dangereux [35].

I.5. Applications des colorants

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels et scientifiques.

Industrie textile

L'industrie textile constitue le principal consommateur de colorants. Ceux-ci sont utilisés pour la teinture des fibres naturelles et synthétiques afin d'obtenir des tissus présentant des couleurs variées et durables [36].

Industrie alimentaire

Certains colorants sont employés comme additifs alimentaires afin d'améliorer l'apparence des produits et d'augmenter leur attractivité auprès des consommateurs [37].

Industrie pharmaceutique et médicale

Les colorants interviennent dans la fabrication des médicaments, les analyses biologiques et les techniques de diagnostic médical. Le bleu de méthylène est notamment utilisé comme agent thérapeutique et colorant biologique [34].

Laboratoires d'analyse

De nombreux colorants servent d'indicateurs chimiques. Le méthyl orange est largement utilisé comme indicateur acido-basique en raison de son changement de couleur en fonction du pH du milieu [38].

Industrie du papier, du cuir et des plastiques

Les colorants sont également employés pour la coloration du papier, du cuir, des peintures, des encres d'impression et des matières plastiques [39].

I.6. Présentation des colorants étudiés : Bleu de méthylène et Méthyl orange Dans cette étude, le bleu de méthylène (BM) et le méthyl orange (MO) ont été choisis comme colorants modèles en raison de leur large utilisation dans l'industrie et de leurs propriétés physicochimiques différentes. Le bleu de méthylène est un colorant cationique appartenant à la famille des thiazines, tandis que le méthyl orange est un colorant azoïque anionique. Leur utilisation permet d'évaluer l'efficacité du matériau adsorbant vis-à-vis de différents types de colorants présents dans les eaux usées [40,41].

II.1.1. Le Bleu de Méthylène (BM)

Le bleu de méthylène est l'un des colorants cationiques les plus couramment utilisés dans l'industrie textile et médicale [42]



Figure II.1: Le Bleu de Méthylène (BM)

Structure et charge

C'est un composé organique hétérocyclique portant une charge positive en solution aqueuse.

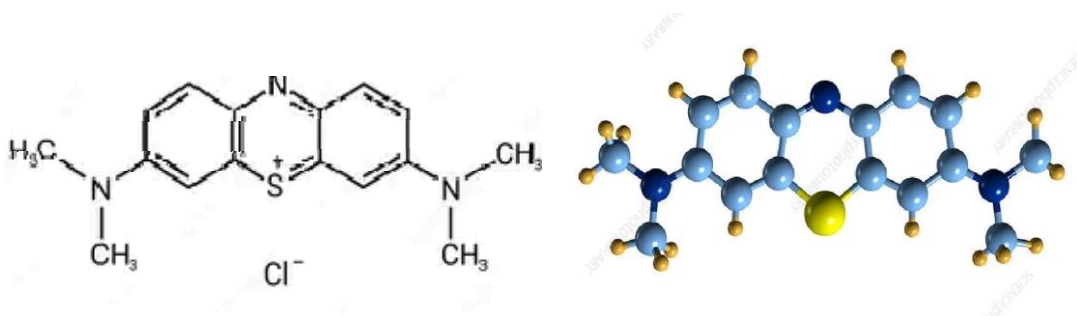


Figure II.2: structure chimique du bleu de méthylène

Formule brute : $C_{16}H_{18}ClN_3S$.

II. 1.2. Propriétés spectrales

Dans le cadre de l'analyse quantitative par spectroscopie UV-Visible, le BM présente un pic d'absorption maximal à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$. Cette caractéristique est essentielle pour le suivi cinétique de l'adsorption[43]

Utilisations

Le Bleu de Méthylène est largement sollicité dans plusieurs secteurs industriels et scientifiques :

- **Industrie Textile**

Il est principalement utilisé pour la teinture du coton, de la laine et de la soie[44].

- **Domaine Médical**

Il sert d'antidote pour traiter la méthémoglobinémie et comme agent de diagnostic (colorant vital) en chirurgie et en endoscopie[44].

- **Laboratoire de Biologie**

Il est employé comme colorant histologique pour l'observation des cellules au microscope et comme indicateur d'oxydoréduction[44].

II. 1.3. Toxicité et Impact Environnemental

Bien qu'utilisé cliniquement, son rejet incontrôlé provoque des irritations cutanées et des troubles digestifs.

II. 1.4. Dégradation et persistance

- Le bleu de méthylène est une molécule caractérisée par une stabilité chimique élevée, ce qui explique sa persistance dans les milieux aquatiques, notamment en raison de sa structure aromatique conjuguée[45]. Toutefois, il peut être dégradé par divers processus physico-chimiques et biologiques, contribuant ainsi à la réduction de son impact environnemental [46].
- **La Photo-dégradation (Processus photochimique) :** Le BM est une molécule photosensible. Sous l'action des rayonnements ultraviolets (UV) du soleil [47]
- il subit une excitation électronique qui mène à la rupture de ses liaisons chromophores. Ce processus conduit à la formation de dérivés intermédiaires plus

clairs, tels que le leuco-méthylène bleu, qui est une forme réduite et incolore, diminuant ainsi la charge polluante visuelle des eaux.

- **La Dégradation Chimique (Oxydation Avancée) :** Ce mécanisme repose sur l'utilisation d'agents oxydants puissants pour minéraliser la molécule[48].
- Par exemple, l'ajout de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou d'ozone (O_3) déclenche des réactions d'oxydoréduction qui attaquent les cycles hétérocycliques du colorant. Ces réactions transforment les structures complexes en molécules organiques simples (comme les acides carboxyliques) et finalement en CO_2 et H_2O .
- **La Dégradation Biologique (Biodégradation) :** Bien que le BM résiste aux traitements biologiques conventionnels, certains micro-organismes (bactéries et champignons spécifiques) possèdent des systèmes enzymatiques capables de métaboliser ce colorant. Ces enzymes agissent en brisant les ponts soufrés et azotés de la molécule, facilitant ainsi son élimination naturelle dans les sédiments[49] ou les sols riches en populations microbiennes actives.
- **Facteurs d'Influence :** Il est important de noter que l'efficacité de cette dégradation dépend étroitement des conditions du milieu, notamment le pH, la température, la concentration initiale du colorant et la présence de catalyseurs naturels.

II. 2.1. L'Orange de Méthyle (OM)

L'orange de méthyle (**OM**) est un colorant anionique synthétique appartenant à la classe des colorants azoïques. Il est largement reconnu pour sa stabilité chimique et sa polyvalence, étant utilisée massivement comme indicateur de pH en chimie analytique ainsi que dans les processus de coloration industrielle[50].



Figure II.3:L'Orange de Méthyle (OM)

Structure Moléculaire et Propriétés

Ce colorant est chimiquement défini par la présence d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux aromatiques substitués. En solution aqueuse, il se dissocie pour porter une charge négative (**nature anionique**), ce qui influence directement son comportement d'adsorption sur des surfaces chargées. Sa formule brute est $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ avec une masse molaire de **327.33 g/mol**.

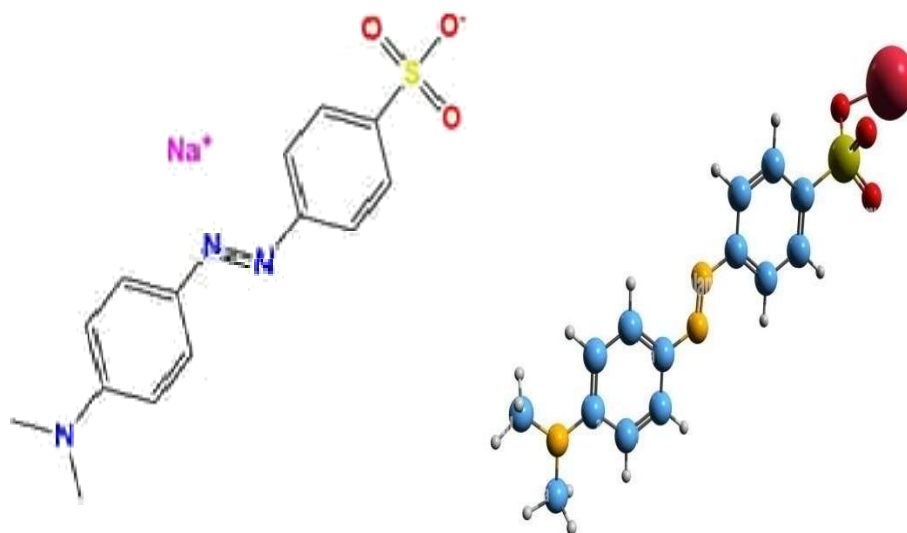


Figure II.4: structure chimique du L'Orange de Méthyle (OM)

II. 2.2. Comportement Spectral

Sur le plan spectrophotométrique, l'OM présente une transition électronique caractéristique qui se manifeste par un pic d'absorption maximal (λ_{max}) situé aux alentours de **464 nm**[51]. La mesure de cette absorbance est un outil fondamental pour le suivi cinétique et l'évaluation de l'efficacité des procédés de décoloration.

II. 2.3. Importance dans l'Adsorption

L'étude de l'OM est particulièrement pertinente dans le cadre de l'utilisation des noyaux de pêches comme biosorbant. Elle permet d'analyser l'affinité de la surface pour les polluants acides et de comprendre l'influence déterminante du **pH** sur les mécanismes d'interaction électrostatique et les vibrations moléculaires lors de la fixation du colorant.

II. 2.4. Toxicité et Risques Environnementaux

L'impact environnemental de l'OM est préoccupant en raison de sa toxicité aiguë et de son potentiel mutagène. Sous l'effet de certaines conditions environnementales, la rupture de sa liaison azoïque peut générer des amines aromatiques, des sous-produits classés comme cancérogènes pour l'homme [52]. Sa présence dans les effluents perturbe également l'équilibre biologique des écosystèmes aquatiques en augmentant la demande chimique en oxygène.

II. 2.5. Stabilité et Voies de Dégradation

En raison de la robustesse de sa structure aromatique, l'OM fait preuve d'une grande persistance face aux traitements biologiques conventionnels [52]. Sa dégradation efficace nécessite souvent le recours à des procédés d'oxydation avancée (**POA**) qui visent la minéralisation complète de la molécule, ou à l'utilisation de souches bactériennes spécifiques capables de produire des enzymes azoréductases pour briser la liaison azoïque [52].

II. 2.6. Utilisations de l'Orange de Méthyle (OM)

L'Orange de Méthyle est un composé polyvalent dont les applications s'étendent de la recherche scientifique à l'industrie lourde[51][52]:

- **Indicateur de pH en Chimie Analytique**

Il est universellement utilisé dans les laboratoires pour les titrages acido-basiques. Sa zone de virage (entre pH 3,1 et 4,4) permet de détecter avec précision le point d'équivalence lors du dosage des bases faibles par des acides forts[52].

- **Industrie Textile**

Ce colorant est massivement employé pour la teinture des fibres synthétiques, du nylon, ainsi que dans l'impression des tissus, en raison de son affinité avec les polymères organiques[51].

- **Industries du Cuir et du Papier**

Il sert d'agent colorant permanent pour le traitement des cuirs et la fabrication de certains types de papiers spéciaux nécessitant une coloration stable[52].

- **Recherche en Adsorption (Molécule Sonde)**

Tout comme le bleu de méthylène, l'OM est utilisé dans ce travail de recherche comme molécule de référence pour évaluer la capacité de notre biosorbant (noyaux de pêches) à fixer les polluants de nature anionique (négative).

Tableau II. 1 : Comparaison des propriétés physico-chimiques et toxicologiques du Bleu de Méthylène (BM) et de l'Orange de Méthyle (OM).

Caractéristiques	Orange de Méthyle (OM)	Bleu de Méthylène (BM)
Nature ionique	Anionique (acide)	Cationique (basique)
Famille chimique	Azoïque (-N=N-)	Phénothiazine
Masse molaire (g/mol)	327.33 g/mol	319.85 g/mol
λ_{max} (nm)	464 nm	664 nm
Toxicité majeure	Cancérogénicité (amines)	Troubles respiratoires / photosynthèse
Stabilité	Très stable (liaison azoïque)	Stable (structure aromatique)
Couleur en solution	Orange / rouge (selon le PH)	Bleu foncé

Le tableau I.1 met en évidence les contrastes fondamentaux entre les deux micropolluants étudiés. Alors que le BM est un colorant basique (cationique), l'OM présente une nature acide (anionique). Cette dualité est essentielle pour évaluer la polyvalence de notre biosorbant (noyaux de pêches) et sa capacité à interagir avec des charges électriques opposées.

III-Le Phénomène d'Adsorption

Le Phénomène d'Adsorption : Fondements et Mécanismes

I.1. Introduction au phénomène d'adsorption

L'adsorption est une opération de transfert de matière où des constituants d'une phase fluide (liquide ou gaz) se fixent sur la surface d'un solide. Ce processus est largement utilisé dans le traitement des eaux usées pour l'élimination des micropolluants (colorants, métaux lourds, résidus pharmaceutiques) en raison de son efficacité, de sa simplicité de mise en œuvre et de son coût réduit, surtout lorsqu'on utilise des précurseurs naturels comme les noyaux de pêches [53].

I.1.1. Terminologie fondamentale [53]

- **Adsorbant**

Le solide (le support) qui possède la surface active. Dans ce travail, il s'agit du déchet cellulosique (noyaux de pêches).

- **Adsorbat**

L'espèce chimique (molécule ou ion) qui se fixe sur la surface de l'adsorbant.

- **Adsorption**

Le processus de fixation.

- **Désorption**

Le processus inverse (libération de l'adsorbat), essentiel pour la régénération de l'adsorba

I.2. Classification et forces de liaison

Selon l'énergie mise en jeu et la nature des interactions, on distingue deux types fondamentaux[53] :

I.2.1. L'adsorption physique (Physisorption)

Elle est régie par des forces intermoléculaires faibles appelées forces de Van der Waals [53].

Caractéristiques : Faible chaleur d'adsorption (20-40 kJ/mol), réversibilité totale, formation de multicouches moléculaires. Elle ne nécessite pas d'énergie d'activation et n'est pas spécifique (n'importe quelle molécule peut se physisorber).

I.2.2. L'adsorption chimique (Chimisorption)

Elle implique la formation de liaisons chimiques fortes (covalentes ou électrostatiques) entre l'adsorbat et les sites actifs de la surface[53].

Caractéristiques : Chaleur d'adsorption élevée (80-400 kJ/mol), irréversibilité fréquente, formation d'une seule couche (monocouche). Elle est très spécifique et dépend de la réactivité chimique des groupements fonctionnels de surface.

"Pour mieux illustrer les contrastes fondamentaux entre ces deux types d'interactions, le tableau suivant récapitule leurs principales caractéristiques :

Tableau III.1 : Comparaison synthétique entre la physisorption et la chimisorption.

Caractéristiques	Adsorption physique (Physisorption)	Adsorption chimique (Chimisorption)
Nature des forces	Forces de Van der Waals (faibles)	Liaisons chimiques (covalents/ioniques)
Energie (Enthalpie) ΔH	Faible (20 – 40 kJ/mol)	Elevée (80 - 400 kJ/mol)
Spécificité	Non spécifique	Très spécifique (sites actifs)
Nombre de couches	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible (désorption facile)	Souvent irréversible
Energie d'activation	Faible ou nulle	Souvent élevée
Effet de la température	Favorisée par les basses températures	Souvent favorisée par la chaleur

I.3. Paramètres influençant la capacité d'adsorption

L'optimisation des conditions opératoires dépend de plusieurs facteurs clés [53] :

- **Le pH de la solution**

Il contrôle la charge nette de la surface de l'adsorbant (point de charge nulle $-PH_{pzc}$) et le degré d'ionisation de l'adsorbat. Pour les noyaux de pêches, le pH influence l'état des groupements carboxyliques ($-COOH$) et hydroxyles ($-OH$).

- **La masse de l'adsorbant (Dose)**

Une augmentation de la dose offre plus de sites actifs, mais une dose excessive peut entraîner une agglomération des particules, réduisant la surface disponible.

- **Le temps de contact**

Essentiel pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique.

- **La température**

Elle affecte la viscosité de la solution et la vitesse de diffusion. Si l'adsorption augmente avec la température, le processus est endothermique.

- **La vitesse d'agitation**

Elle réduit la résistance au transfert de matière dans la couche limite entourant la particule solide.

I.4. Modélisation de l'équilibre (Isothermes d'adsorption)

L'isotherme décrit la distribution de l'adsorbat entre la phase liquide et la phase solide à une température constante.

I.4.1. Modèle de Langmuir [54]

Le modèle de Langmuir est basé sur une approche théorique. Il suppose que l'adsorption se produit sous forme d'une monocouche sur une surface homogène.

Hypothèses du modèle

- Tous les sites actifs sont identiques.
- Chaque site adsorbe une seule molécule.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- La capacité d'adsorption est limitée à une monocouche.

Équation de Langmuir

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Où :

- q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).
- q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).
- K_L : Constante de Langmuir (L/mg).
- C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L).

Formes linearisees les plus utilisees

Langmuir I

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e}$$

Langmuir II

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

Facteur de séparation R_L

Pour vérifier si l'adsorption est favorable

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Ou C_0 est la concentration initiale

Interprétation de RL

- $RL > 1$: adsorption défavorable.
- $RL = 1$: adsorption lineaire.
- $0 < RL < 1$: adsorption favorable.
- $RL = 0$: adsorption irréversible.

Avantage

- Permet de calculer la capacité maximale (q_m).
- Bonne description de l'adsorption monocouche.

Limites

- Suppose une surface parfaitement homogène.
- Ne décrit pas correctement les systemes multicouches.

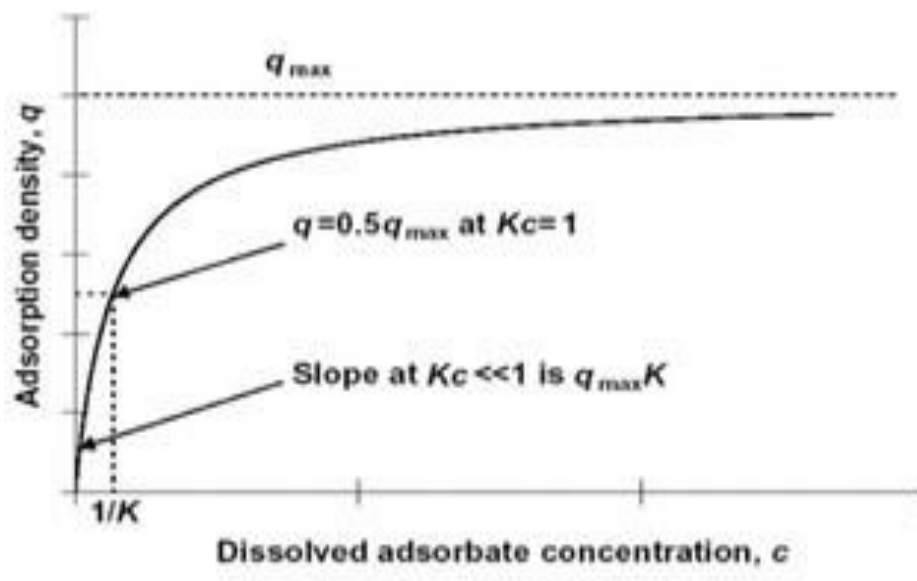


Figure III.1 : Langmuir adsorption isotherme

I.4.2. Modèle de Freundlich [55]

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique largement utilisé pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Il suppose que les sites actifs de l'adsorbant possèdent des énergies différentes et qu'une adsorption multicouche peut se produire.

Équation de Freundlich

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

Où :

- q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
- C_e : Concentration de solute à l'équilibre (mg/g).
- K_F : Constante de Freundlich liée à la capacité d'adsorption.
- $\frac{1}{n}$: facteur d'hétérogénéité de la surface.

Forme linéarisée

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Interprétation de 1/n

- $0 < \frac{1}{n} < 0.5$: adsorption très favorable.
- $0.5 < \frac{1}{n} < 1$: adsorption favorable
- $\frac{1}{n} > 1$: adsorption faible ou défavorable.

Avantages

- Simple à appliquer.
- Adapté aux surfaces hétérogènes.
- Convient à l'adsorption multicouche.

Limites

- Ne prévoit pas de capacité maximale d'adsorption.
- Moins précis à forte concentration.

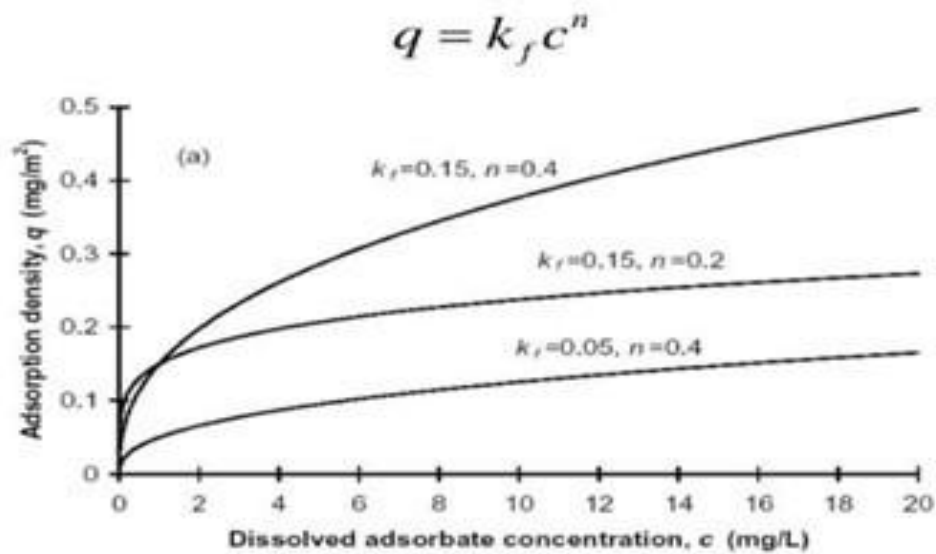


Figure III.2 : Freundlich adsorption isotherm

I.4.3. Modèle de Temkin [56]

L'isotherme de Temkin (parfois écrit Temkin-Pyzhev) prend en considération les effets des interactions entre les molécules adsorbées (le soluté) et la surface de l'adsorbant.

Forme non-linéaire

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e)$$

Si on pose $B = \frac{RT}{b_T}$, l'équation devient :

$$q_e = B \ln(A_T C_e)$$

Forme linearisée

$$q_e = B \ln(A_T) + B \ln(C_e)$$

ou :

- q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).
- C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).
- R : Constante universelle du gaz parfait (8.314 J/mol • K).
- T : Température absolue (K).

- **B** : Constante liée à la chaleur d'adsorption (**J/mol**).
- **A_T** : Constante d'équilibre de Temkin (L/g), qui correspond à l'affinité maximale de liaison.

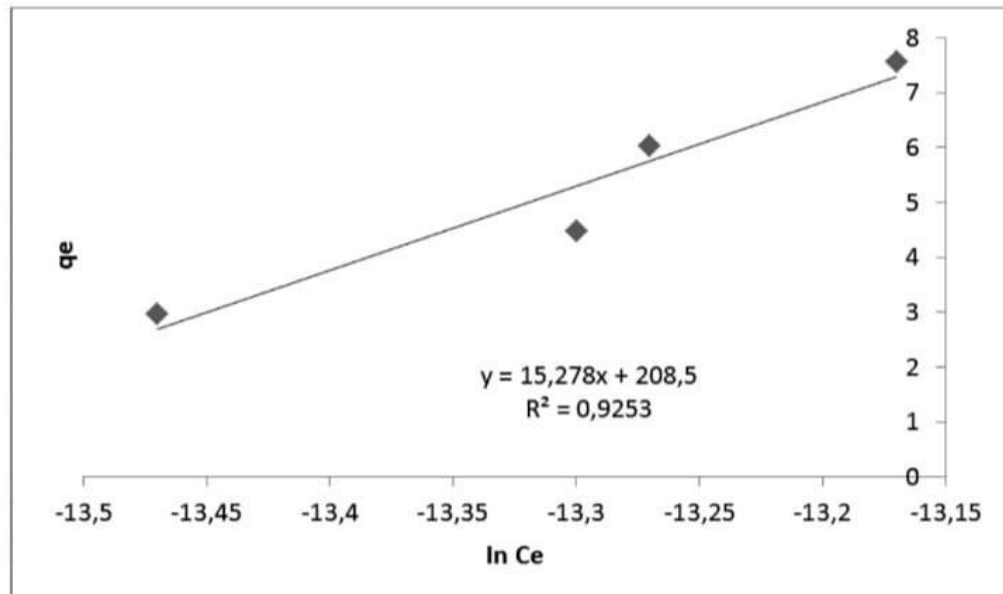


Figure III.3: Temkin adsorption isotherm

I.4.3. modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) [57]

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) est un modèle empirique généralement appliqué pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes selon un mécanisme de remplissage des micropores. Son intérêt principal réside dans la détermination de la nature du mécanisme d'adsorption (physique ou chimique) à travers le calcul de l'énergie libre moyenne d'adsorption (E).

La forme linéaire de l'équation de Dubinin-Radushkevich est exprimée par la relation suivante:

$$\ln(Q_e) = \ln(Q_m) - K_{\{DR\}} \cdot \epsilon^2$$

Où :

- **Q_e** : La quantité adsorbée à l'équilibre (**mg/g**).
- **Q_m** : La capacité maximale d'adsorption du modèle (**mg/g**).

- K_{DR} : La constante du modèle liée à l'énergie libre d'adsorption (mol^2/kJ^2).
- ϵ : Le potentiel de Polanyi, qui se calcule par la formule suivante :

$$\epsilon = R \cdot T \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C^2}\right)$$

- R : La constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K).
- T : La température absolue (K).
- C_e : La concentration du micropolluant à l'équilibre (mg/L).

L'énergie libre moyenne d'adsorption E (kJ/mol) peut être calculée à partir de la constante K_{DR} en utilisant la relation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot K_{DR}}}$$

La valeur de cette énergie permet de définir le type d'adsorption :

Si $E < 8 \text{ kJ/mol}$: L'adsorption est de nature physique (physisorption).

Si $8 \leq E \leq 16 \text{ kJ/mol}$: L'adsorption est de nature chimique (chimisorption).

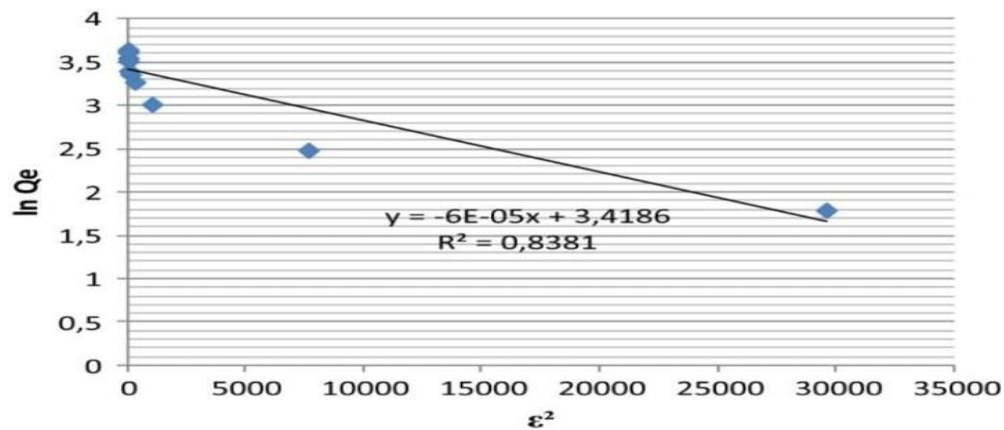


Figure III.4 : isotherme de Dubinin-Radushkevich

I.5. Types des isothermes d'adsorption en phase Liquide / Solide

Les modèles d'adsorption proviennent de Gilleset coll. (1960). Ils sont classés les isothermes en phase liquide/solide.

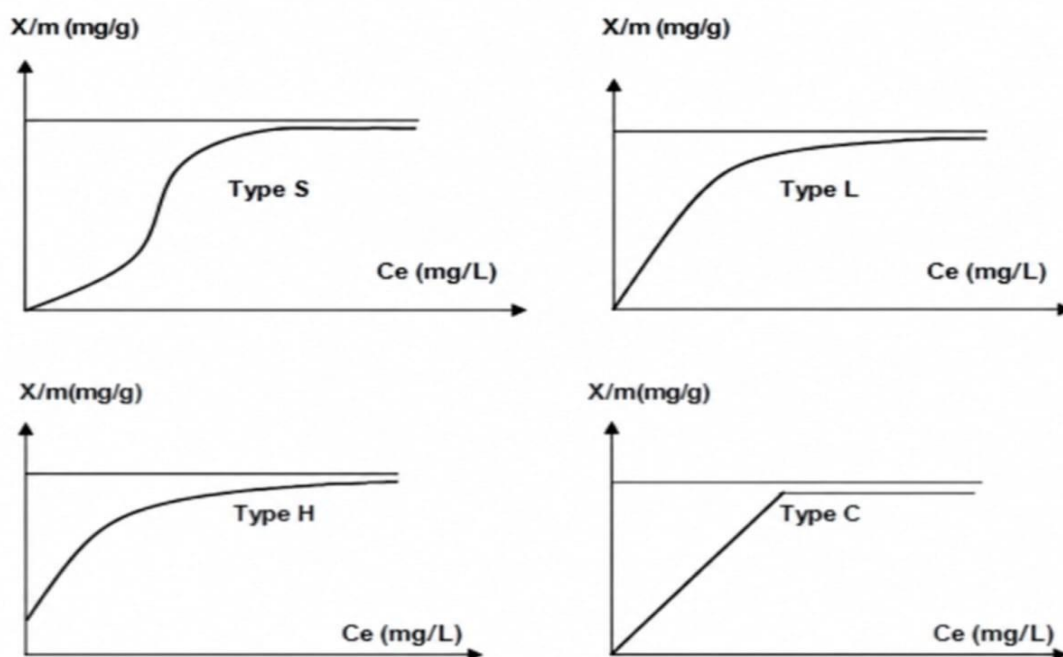


Figure III.5 : Representation des differentes isothermes d'adsorption [58]

I.5.1. Isotherme de type S (Sigmoïde)

Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [59].

I.5.2 Isotherme de type L (Langmuir)

Il indique une adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [60].

I.5.3 Isotherme de type H (Haute affinité)

Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de

sens du point de vue thermodynamique. Cette isotherme est un cas particulier de l'isotherme de type L.

I.5.4 Isotherme de type C (partition Constante)

Elle concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution KD^{-1} (L.kg) Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine [61].

I.5. Cinétique d'adsorption et mécanismes de transfert

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides.

I.5.1 Modèle de pseudo-premier ordre [62]

Lagergren a proposé en 1898 un modèle cinétique du premier ordre exprimé par la relation différentielle suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

Avec :

- q_e : Quantité maximale adsorbée à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$)
- q_t : Quantité adsorbée à l'instant t ($mg \cdot g^{-1}$)
- K_1 : Constante de vitesse du pseudo-premier ordre d'adsorption (min^{-1})

L'intégration de l'équation différentielle avec les conditions aux limites ($t = 0$ à $t = t$ et $q_t = 0$ à $q_t = 0$) donne la forme linéaire suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$$

La valeur de la quantité adsorbée à l'instant t (q_t) est obtenue par la relation :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}$$

Avec :

- C_0 :Concentration initiale de la solution ($mg \cdot L^{-1}$)
- C_t :Concentration résiduelle de la solution a l'instant ($mg \cdot L^{-1}$)
- V :Volume de la solution (L)
- m :Masse d'adsorbant en solution (g)

I.5.2 Modèle de pseudo-second ordre [63]

Le modèle du deuxième ordre (souvent attribué à Ho et McKay) suggère l'existence d'une chimisorption, impliquant un échange ou un partage d'électrons entre les molécules d'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante:

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

L'intégration de cette équation pour les mêmes conditions aux limites donne la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Avec :

- K_2 : Constante de vitesse du pseudo-second ordre d'adsorption ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)

I.6. Types thermodynamiques de l'adsorption

L'étude thermodynamique de l'adsorption permet de décrire la spontanéité du processus, son effet thermique ainsi que les changements d'ordre au sein du système adsorbant/adsorbat. Elle repose principalement sur trois paramètres : l'énergie libre de Gibbs, l'enthalpie et l'entropie.

I.6.1. Spontanéité de l'adsorption (énergie libre de Gibbs) [64]

Elle permet de déterminer si le processus est spontané ou non.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T$$

$\Delta G^0 < 0$: Adsorption spontanée

$\Delta G^0 > 0$: Adsorption non spontanée

I.6.2. Nature thermique de l'adsorption (enthalpie)

Elle indique si le processus libère ou absorbe de la chaleur.

$$\ln K_c = - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$\Delta H^0 < 0$: adsorption exothermique (libération de chaleur)

$\Delta H^0 > 0$: adsorption endothermique (adsorption de chaleur)

I.6.2 Variation du désordre du système (entropie)

Elle décrit l'évolution de l'organisation du système.

$$\Delta S^0 = \Delta H^0 - \frac{\Delta G^0}{T}$$

$\Delta S^0 > 0$: Augmentation du désordre

$\Delta S^0 < 0$: Diminution du désordre

Conclusion

Les paramètres thermodynamiques ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 permettent de comprendre la spontanéité, la nature énergétique et le degré d'organisation du processus d'adsorption [64].

A large, thin red bracket with rounded ends, positioned vertically on the left and right sides of the text, framing it.

IV-Généralités sur le noyau de pêche

I.1. Notion de valorisation des déchets agricoles

La valorisation consiste à transformer un résidu, initialement dépourvu de valeur marchande, en un produit utile ou énergétique[65]. Appliquée aux déchets agricoles tels que les noyaux de pêches, cette démarche vise à minimiser l'impact environnemental tout en générant une valeur ajoutée[66]. Elle se décline en plusieurs voies de transformation — chimique, biologique ou thermique — permettant de conférer au résidu le statut de matière première secondaire exploitable par diverses industries[67].

I.3. Impact des déchets agroalimentaires sur l'environnement et la santé

I.3.1. Conséquences sanitaires et écologiques

L'accumulation des sous-produits issus des industries agroalimentaires, lorsqu'elle n'est pas encadrée par des protocoles de gestion rigoureux, est susceptible d'engendrer des risques sanitaires significatifs. La décomposition de cette biomasse en milieu ouvert favorise la libération de composés organiques volatils (COV)[68] et crée des conditions propices à la prolifération d'agents pathogènes. Sur le plan épidémiologique, des corrélations ont été établies entre la dégradation de la qualité environnementale et l'augmentation de pathologies telles que les troubles respiratoires — notamment l'asthme — ainsi que les dysfonctionnements du système immunitaire[69]. Les populations infantiles, en raison de leur vulnérabilité physiologique plus marquée, demeurent les plus exposées à ces facteurs de risque environnemental.

I.4. Classification des déchets

La catégorisation des déchets constitue une étape déterminante pour l'orientation des filières de valorisation. Elle s'articule généralement selon deux axes principaux[70] :

Selon leur **origine** cette classification distingue les déchets en fonction du secteur producteur (ménagers, industriels, hospitaliers ou agricoles). Les noyaux de pêches sont répertoriés en tant que déchets agro-industriels lorsqu'ils sont issus d'unités de transformation [71].

Selon leur **nature** on distingue les déchets inertes (sans évolution physico-chimique notable), les déchets dangereux (présentant une toxicité avérée) et les déchets organiques biodégradables. Ces derniers, dont font partie les noyaux de fruits, sont caractérisés par une structure carbonée complexe de type lignocellulosique [72].

L'intérêt scientifique contemporain se porte sur la transformation de ces résidus agricoles en matériaux adsorbants bio sources, offrant une alternative écologique et économiquement viable aux charbons actifs commerciaux, en vue de contribuer à l'épuration des milieux aquatiques contaminés.

I.2. Voies de valorisation des noyaux de pêches

I.2.1. Valorisation par l'alimentation animale

Bien que la coque externe du noyau de pêche présente une teneur élevée en lignine la rendant difficilement digestible, l'amande qu'elle renferme peut être valorisée après traitement approprié. Une fois débarrassés de leurs composés antinutritionnels[73], ces résidus peuvent être broyés et incorporés comme compléments dans les rations alimentaires du bétail. Cette approche permet de réduire les coûts de production animale tout en assurant le recyclage des nutriments organiques présents dans le fruit[74].

I.2.2. Valorisation par compostage

Le compostage des noyaux de pêches constitue une voie de valorisation biologique permettant de stabiliser la matière organique[75]. En raison de leur structure hautement lignifiée, ces noyaux nécessitent un broyage préalable afin d'augmenter la surface accessible aux microorganismes décomposeurs[76]. Introduits dans un mélange de compostage, ils jouent le rôle d'agent structurant en améliorant l'aération du substrat, avant de se transformer progressivement en humus stable aux propriétés bénéfiques pour les sols agricoles.

I.2.3. Valorisation par méthanisation

La méthanisation, ou digestion anaérobie, représente une voie de valorisation énergétique prometteuse. Ce procédé biologique dégrade la fraction biodégradable des déchets en

absence d'oxygène pour produire un biogaz composé principalement de méthane[77]. Bien que la nature lignocellulosique du noyau de pêche limite sa biodégradabilité directe, un prétraitement physique ou chimique permet de libérer les sucres fermentescibles nécessaires au processus[78]. Le biogaz ainsi obtenu constitue une source d'énergie renouvelable, tandis que le digestat résiduel peut être valorisé en tant qu'amendement organique des sols.

I.5. Généralités sur la pêche et l'endocarpe du noyau

I.5.1. Présentation de l'espèce

La pêche est le fruit du pêcher, arbre fruitier emblématique appartenant à la famille des Rosaceae[79]. Il s'agit d'une drupe charnue caractérisée par un mésocarpe juteux — la pulpe — entourant un endocarpe fortement lignifié, communément désigné sous le terme de « noyau ». Dans le cadre de l'industrie de transformation des fruits, ce noyau est généralement considéré comme un résidu encombrant. Néanmoins, ses propriétés physiques et sa stabilité chimique en font une ressource naturelle précieuse pour l'élaboration de matériaux biosourcés et d'adsorbants destinés au traitement des eaux.

I.5.2. Description botanique de l'endocarpe

L'endocarpe du noyau de pêche ne saurait être réduit à une simple enveloppe protectrice ; il constitue une structure biologique complexe, issue d'un processus intense de lignification[80]. Ses principales caractéristiques botaniques sont les suivantes :

- **Morphologie de surface**

l'endocarpe présente une surface fortement accidentée, marquée par des sillons profonds et des crêtes irrégulières dont les anfractuosités augmentent considérablement la surface spécifique externe, ce qui représente un atout certain pour les phénomènes d'adsorption[81].

- **Structure cellulaire**

il est constitué de cellules pierreuses (sclérenchyme) dont les parois ont subi un épaissement secondaire par dépôt de lignine, conférant au noyau une résistance mécanique exceptionnelle et une dureté comparable à celle du bois dense.

- **Fonction biologique**

sa fonction première est d'assurer la protection de l'amande (graine) contre les contraintes mécaniques, les agents pathogènes et la déshydratation.

- **Porosité :**

bien que massif, l'endocarpe présente une porosité intrinsèque — micro et mésopores — susceptible d'être accentuée par des traitements d'activation physique ou chimique [82].



- **Figure IV.1 : Structure anatomique du fruit de pêche**

I.5.3. Composition chimique de l'endocarpe:

Sur le plan chimique, la coque du noyau de pêche est un matériau polymérique hétérogène dont la composition est dominée par des biopolymères structuraux qui conditionnent sa réactivité :

- **La lignine (27 à 36 %)**

constituant majeur de l'endocarpe, ce polymère phénolique tridimensionnel présente une stabilité chimique élevée[83]. Sa richesse en groupements aromatiques favorise les interactions avec les molécules organiques polluantes.

- **La cellulose (30 à 42 %)**

organisée en microfibrilles, elle constitue l'armature structurale du noyau et est caractérisée par une abondance de groupements hydroxyles ($-OH$), essentiels à la fixation des métaux lourds par complexation[84].

- **Les hémicelluloses (20 à 25 %)**

ces polysaccharides ramifiés assurent la cohésion entre la cellulose et la lignine et contribuent à la capacité d'échange ionique du matériau[85].

- **Les extractibles et les minéraux :**

lipides et tanins, présents en faibles quantités, influencent le caractère hydrophobe de la surface ; les cendres ($< 1 \%$), composées d'oxydes de calcium (Ca), de magnésium (Mg) et de silice (Si), jouent un rôle dans les mécanismes de surface lors de la biosorption [86].

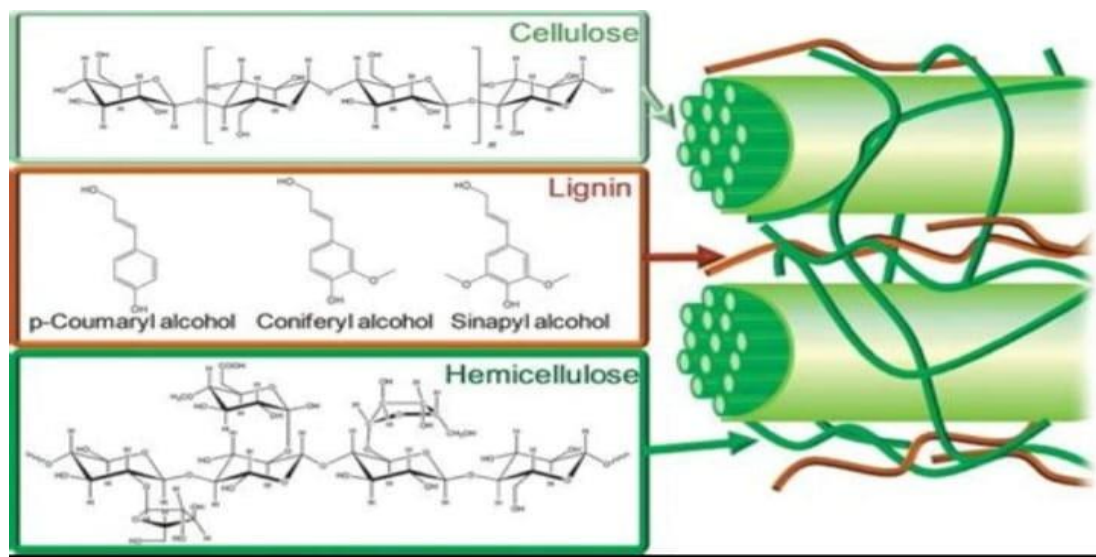


Figure IV.2 : Structure de la biomasse lignocellulosique (cellulose, hemicellulose et lignine).

I.5.4. Applications thérapeutiques et pharmacologiques

L'usage thérapeutique de l'endocarpe ne se limite pas à la médecine traditionnelle ; il fait l'objet de recherches approfondies en biochimie visant à isoler des molécules à haute valeur ajoutée.

I.5.4.1. Activité antioxydante

L'endocarpe est riche en composés phénoliques, notamment les acides chlorogéniques et les catéchines. Ces molécules agissent comme des piègeurs de radicaux libres, protégeant les cellules contre le stress oxydatif[87]. Le mécanisme de neutralisation repose sur la capacité des groupements –OH des polyphénols à délocaliser les électrons non appariés des radicaux libres.

I.5.4.2. Propriétés anti-inflammatoires

Des études ont démontré que certains extraits de la coque sont susceptibles de moduler la réponse immunitaire locale en inhibant la synthèse des prostaglandines, principaux médiateurs de l'inflammation [88].

I.5.4.3. Activité antitumorale — rôle de l'amygdaline

L'endocarpe renferme des traces d'amygdaline, un hétéroside cyanogénique étudié pour son potentiel cytotoxique sélectif vis-à-vis de certaines lignées de cellules cancéreuses[89]. Son mécanisme d'action reposerait sur l'induction de l'apoptose (mort cellulaire programmée) par l'intermédiaire de la bêta-glucosidase tumorale.

I.5.4.4. Activité antimicrobienne

La coque contient des tanins condensés qui exercent une action inhibitrice en précipitant les protéines membranaires des microorganismes, conférant ainsi au matériau une activité antagoniste à l'égard de plusieurs souches bactériennes pathogènes [90].

I.5.5. Applications dans l'industrie cosmétique

Grâce à ses propriétés physiques et chimiques, l'endocarpe broyé se positionne comme un substitut viable aux composants synthétiques dans le cadre de la cosmétique verte.

I.5.5.1. Agent exfoliant mécanique

C'est l'application la plus répandue. La poudre de noyau, de granulométrie contrôlée, agit comme agent de polissage mécanique[91]. La morphologie irrégulière de ses arêtes permet d'éliminer les cellules épidermiques mortes sans provoquer de micro-lésions sur le tégument.

I.5.5.2. Absorption des sébums et détoxification

Grâce à sa porosité, la poudre fine présente une capacité d'adsorption des lipides[92]. Incorporée dans des masques cosmétiques, elle contribue à réguler l'excès de sébum et à purifier les pores des résidus de pollution.

I.5.5.3. Apport en composés bioactifs — effet anti-âge

L'endocarpe libère des poly phénols antioxydants susceptibles de neutraliser le stress oxydatif induit par les rayonnements UV, conférant ainsi à la formule cosmétique une activité anti-âge complémentaire [93].

I.5.5.4. Agent de texture

La poudre fine peut également servir d'agent de charge (*filler*) pour améliorer la texture et la viscosité des émulsions cosmétiques sans en alourdir la formule [94].

I.5.6. Toxicité et précautions d'utilisation

L'un des inconvénients majeurs associés à l'utilisation des sous-produits du genre *Prunus* réside dans leur teneur en glycosides cyanogéniques. L'hydrolyse enzymatique ou acide de l'amygdaline libère du cyanure d'hydrogène (HCN), un puissant inhibiteur de la cytochrome c oxydase mitochondriale, bloquant ainsi la respiration cellulaire[95]. Bien que l'amygdaline soit principalement concentrée dans l'amande, une contamination de la coque

demeure possible. Aussi, pour toute application pharmaceutique ou cosmétique impliquant un contact muqueux, un traitement thermique ou chimique préalable s'avère indispensable pour dégrader ces composés potentiellement toxiques avant utilisation [96].

En conclusion

Les propriétés structurales et la richesse fonctionnelle de l'endocarpe du noyau de pêche en font un candidat prometteur pour l'épuration des eaux[97]. Afin de confirmer cette efficacité et de comprendre les mécanismes d'interaction avec les micropolluants, une étude approfondie par spectroscopie infrarouge (FTIR) ainsi qu'une modélisation des phénomènes d'adsorption s'avèrent indispensables[98].

Partie II : Etude expérimentale

I. Matériels et méthodes

Introduction

Ce chapitre présente les réactifs chimiques, les équipements utilisés, ainsi que les différentes techniques d'analyse mises en œuvre au cours de cette étude. Il débute par la préparation du matériau principal, **la coque des noyaux de pêches**, utilisé comme support adsorbant. Ensuite, nous détaillerons les protocoles expérimentaux appliqués pour l'adsorption des **colorants (le bleu de méthylène et l'orange de méthyle)** sur ce matériau. Enfin, nous aborderons la caractérisation de **la coque des noyaux de pêches** à l'aide de la spectroscopie infrarouge (FTIR).

I.1. Produits et matériels utilisés

Le tableau suivant présente les principaux matériels et produits utilisés dans notre travail expérimental.

Tableau I.1 : Produits et matériels utilisés.

Appareils et instruments utilisés	Matériels utilisés	Produits utilisés
• PH mètre • Balance analytique électronique • Spectrophotomètre UV-visible • Spectrophotomètre IR • Agitateur magnétique • Étuve de séchage • Colorimètre • Tamis 500µm	• Cristallisoirs • Béchers. • Barreaux magnétiques. • Erlenmeyer. • Fioles jaugées de 1000ml, 100ml, 250ml et de 50ml. • Verre de montre. • Spatule. • Cuvettes. • Thermomètre • Verrerie courant de laboratoire	• Bleu de méthylène • Méthylène orange • Hydroxyde de sodium (NaOH) • Acide chlorhydrique (HCl) • Chlorure de sodium (NaCl) • Eau distillée

I.2 Préparation de l'adsorbant

Les noyaux de pêches utilisés comme biosorbant dans ce travail proviennent de la wilaya de Saïda. La figure suivant (I.1) donne l'aspect extérieur de la matière première brute.



Figure I.1 : Noyaux de pêches bruts

I.2.1 Le protocole de préparation de notre adsorbant a suivi les étapes successives suivantes

- **Prétraitement mécanique**

Dans un premier temps, les noyaux ont été débarrassés des restes de la pulpe de pêche. Ensuite, ils ont été cassés manuellement afin d'extraire l'amande interne. Seules les coques dures ont été retenues pour la suite du travail.

- **Lavage initial et séchage**

Les coques ont été lavées abondamment à l'eau du robinet pour éliminer toutes les impuretés superficielles, puis elles ont été étalées et séchées à l'air libre.

- **Broyage**

Après séchage complet, les coques ont été broyées mécaniquement jusqu'à l'obtention d'une poudre fine.

- **Lavage de purification et stabilisation du pH**

Afin de purifier totalement la poudre obtenue et d'éliminer les matières solubles résiduelles, des lavages successifs à l'eau distillée ont été effectués sous agitation

magnétique continue. Pour cela, une ration de 10 g de poudre (déchet) pour 300 mL d'eau distillée a été rigoureusement respectée.

- Le premier cycle de lavage a duré 4 heures.
- Les cycles suivants ont été fixés à un intervalle de 3 heures.

À la fin de chaque cycle de lavage, le pH de la solution a été mesuré. Le processus de lavage a été arrêté dès la stabilisation de la valeur du pH. Dans notre cas, à partir du 6^{ème} lavage, le pH s'est stabilisé à une valeur de 7,20, une valeur qui est restée stationnaire lors des 7^{ème} et 8^{ème} lavages. Ce plateau constant confirme la pureté, la neutralité et la préparation optimale de notre biosorbant.

Tableau I.2 : Suivi des paramètres (pH et de couleur) lors des cycles de lavage de la poudre de noyaux de pêches.

/	Temps	Volume de l'eau distille	Agitation	pH	Couleur des solutions
1	t ₀	2L d'eau distille	Moyenne	6.50	Transparent
	t=4h	//	Moyenne	7.42	Marron claire
2	t=3h	300ml d'eau distille	Moyenne	7.39	Marron claire
3	t=3h	300ml d'eau distille	Moyenne	7.34	Marron claire
4	t=3h	300ml d'eau distille	Moyenne	7.30	Marron claire
5	t=3h	300ml d'eau distille	Moyenne	7.25	Marron claire
6	t=3h	300ml d'eau distille	Moyenne	7.20	Beige fonce
7	t=3h	300ml d'eau distille	Moyenne	7.20	Beige fonce
8	t=3h	300ml d'eau distille	Moyenne	7.20	Beige fonce

I.2.2 Détermination du temps nécessaire pour le séchage des déchets de pêches :

Après l'étape de lavage et la stabilisation du pH, nous avons placé une masse de **10.17 g** de déchets de pêches (obtenue après lavage) dans l'étuve réglée à une température de **50°C**. Afin de suivre l'évolution de la déshydratation, nous avons effectué une pesée de l'échantillon toutes les **5 minutes** jusqu'à l'obtention d'une masse constante (**stabilisation de la masse**).

I.2.3 Tamisage de la poudre obtenueAprès séchage complet à 50 °C, la poudre a été tamisée à 500 μm afin d'homogénéiser la granulométrie et d'éliminer les particules grossières. La fraction retenue a été utilisée pour les essais d'adsorption.

Tableau I.3 : Évolution de la masse des déchets de pêches au cours du séchage à 50°C.

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80
Quantité (g)	10.17	9.94	9.86	9.76	9.65	9.55	9.03	8.67	8.50	8.31	8.14	7.96	7.83	7.65	7.63	7.63	7.63

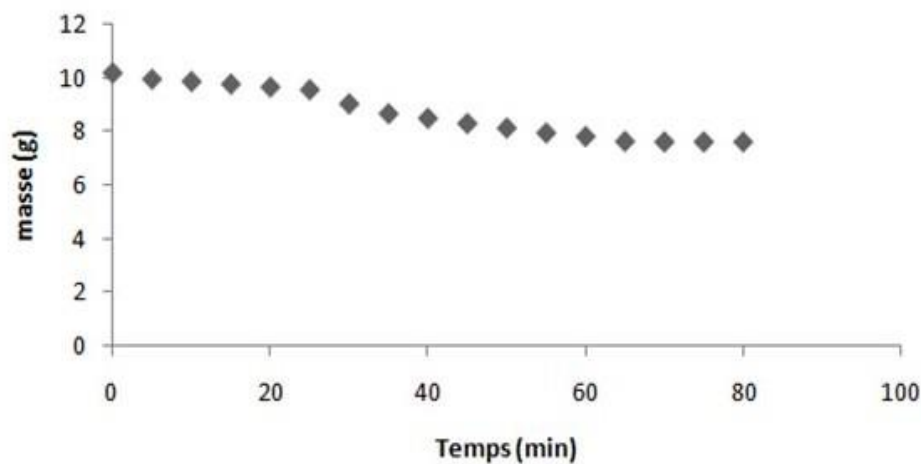


Figure I.2 : variation de la masse du déchets de pêche en fonction du temps

Comme l'indiquent respectivement le tableau II.2 et la figure II.8, le temps nécessaire pour sécher cette masse de sorbant est d'environ 70 minutes. Après lavage, nous avons récupéré 7.63 g d'écorces, soit un rendement de 91,3 %, ce qui correspond à une perte de 8,7 %.

Etapes de traitement et de preparation de la biomasse (Noyaux de peches)

Les différentes étapes de préparation de notre biosorbant sont uilistres ci-dessous :



Figure I.3 : Noyaux de pêches bruts.



Figure I.4 : Separation des coques dures et des amandes internes.





Figure I.5 : Coques de noyaux de pêches après concassage

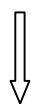


Figure I.6 : Coques de noyaux de pêches concassées et séchées

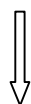




Figure I.7 : Poudre brute obtenue après broyage mécanique



Figure I.8 : Lavage de purification sous agitation magnétique (Suivi du pH)





Figure I.9 : Poudre humide apres decantation et filtration



Figure I.10 : Poudre finale de noyaux de pêches purifiée, tamisée et prête a l'emploi.

Mode opératoire de détermination du pH_{PZC}

Le point de charge zéro (pH_{PZC}) représente la valeur du pH à laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. Ce paramètre permet de mieux comprendre le comportement de la surface vis-à-vis des espèces ioniques en solution.

Mode opératoire de détermination du pH_{PZC}

Préparation d'une solution de **NaCl 0,01 M** avec un volume total de 500 mL, utilisée comme électrolyte support.

Répartition de la solution dans plusieurs erlenmeyers, avec 50 mL dans chaque bécher.

Ajustement du pH initial de chaque solution par ajout de :

HCl 0,1 M (V = 100 mL) pour acidifier le milieu.

NaOH 0,1 M (V = 100 mL) pour basifier le milieu.

Obtention d'une série de solutions avec différents pH initiaux **(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14)**.

Ajout de 0,05 g de l'adsorbant (déchet) dans chaque bécher **(50 mL de solution)**.

Agitation des mélanges pendant **24 heures** à agitation moyenne afin d'atteindre l'équilibre.

Filtration des suspensions après agitation.

Mesure du pH final (pH_f) à l'aide d'un pH-mètre. ratoire de détermination du pH_{PZC} La courbe

I.3. Préparation caractérisation polluants (adsorbant)

I.3.1 Préparation de la solution mère du colorant méthyle orange

Nous avons préparé une solution mère de méthyle orange à une concentration de 10^{-3} mol/L en dissolvant la masse adéquate dans 100 ml d'eau distillée.

La quantité de soluté à introduire a été déterminée à l'aide de la formule :

$$m = C.V.M$$

Structure et charge

Ce colorant est chimiquement défini par la présence d'un groupement azoïque (**-N=N-**) reliant deux noyaux aromatiques substitués. En solution aqueuse, il se dissocie pour porter une charge négative (**nature anionique**), ce qui influence directement son comportement d'adsorption sur des surfaces chargées. Sa formule brute est **C₁₄H₁₄N₃NaO₃S** avec une masse molaire de **327.33 g/mol**.

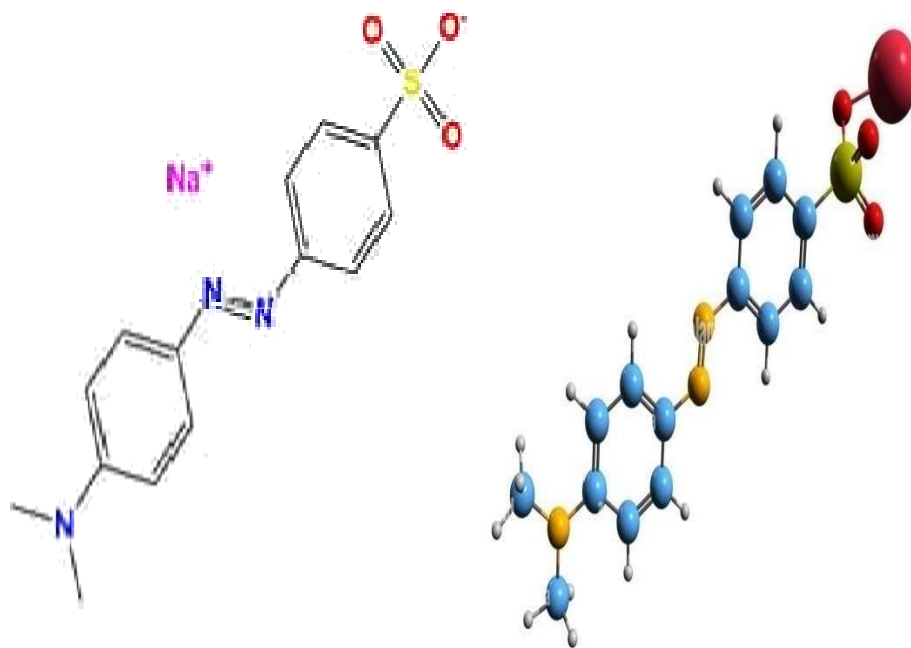


Figure I.11: structure chimique du L'Orange de Méthyle (OM)

Courbes d'étalonnages de méthyle orange

Pour déterminer la concentration optimale de méthyle orange (MO) utilisé comme polluant dans cette étude, nous avons procédé au dosage par spectroscopie UV-Visible d'une série de solutions étalons de concentrations massiques connues (C_m), allant de 0.002 g/l à 0.018 g/l.

Les mesures d'absorbance (A) ont été effectuées à la longueur d'onde maximum λ fixée à 470 nm. Les résultats correspondants sont regroupés dans le Tableau II.1.

Tableau I.4 : Valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration massique de (MO)

$C_m(\text{g/l})$	0.002	0.004	0.006	0.008	0.01	0.012	0.014	0.016	0.018
A	0.09	0.33	0.51	0.74	0.9	1	1.18	1.39	1.53

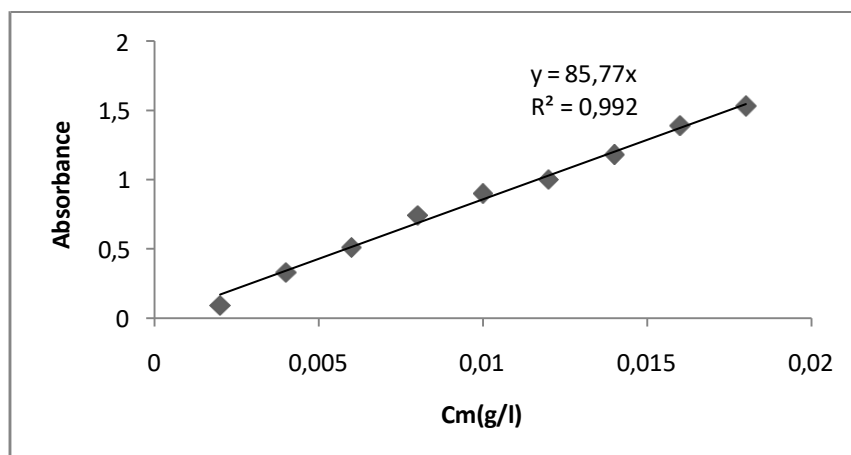


Figure I.12 : Courbe d'étalonnage de MO

La courbe d'étalonnage obtenue $A = f(C_m)$ (représentée sur la Figure II.3) montre une évolution linéaire de l'absorbance en fonction de la concentration. La droite de régression linéaire est régie par l'équation suivante :

Avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.9984$. Cette valeur, très proche de 1, confirme la parfaite linéarité de la réponse du spectrophotomètre et la validité de la loi de Beer-Lambert dans le domaine de concentrations étudié. Cette droite permettra par la suite de déterminer avec précision les concentrations inconnues du polluant lors des essais ultérieurs.

I.3.2 Préparation de la solution mère du colorant bleu de méthylène

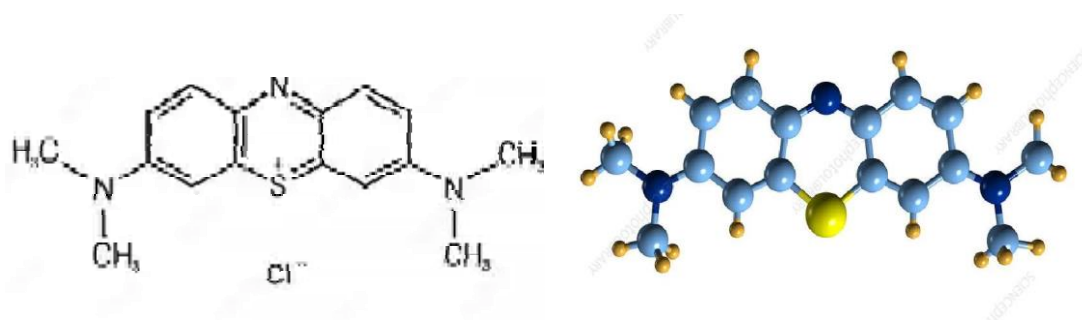
Nous avons préparé une solution mère de bleu de méthylène à une concentration de 10^{-3} g/L en dissolvant la masse adéquate dans 100 ml d'eau distillée.

La quantité de soluté à introduire a été déterminée à l'aide de la formule :

$$m = C.V.M$$

Structure et charge

C'est un composé organique hétérocyclique portant une charge positive en solution aqueuse.



FigureI.13: structure chimique du bleu de méthylène

Formule brute : $C_{16}H_{18}Cl N_3S$.

Courbes d'étalonnages de bleu méthylène

Parallèlement, nous avons réalisé la courbe d'étalonnage du colorant bleu de méthylène (BM) afin de fixer le domaine de linéarité nécessaire pour le suivi spectroscopique. Pour ce faire, une gamme de solutions étalons de concentrations connues, s'étalant de 0.010 à 0.018, a été préparée et analysée par spectroscopie UV-Visible. Les valeurs d'absorbance correspondantes sont résumées dans le Tableau II.2.

Tableau I.5 : Valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration du bleu de méthylène (BM).

Concentration	0.018	0.016	0.014	0.012	0.010
Absorbance	0.11	0.10	0.09	0.08	0.07

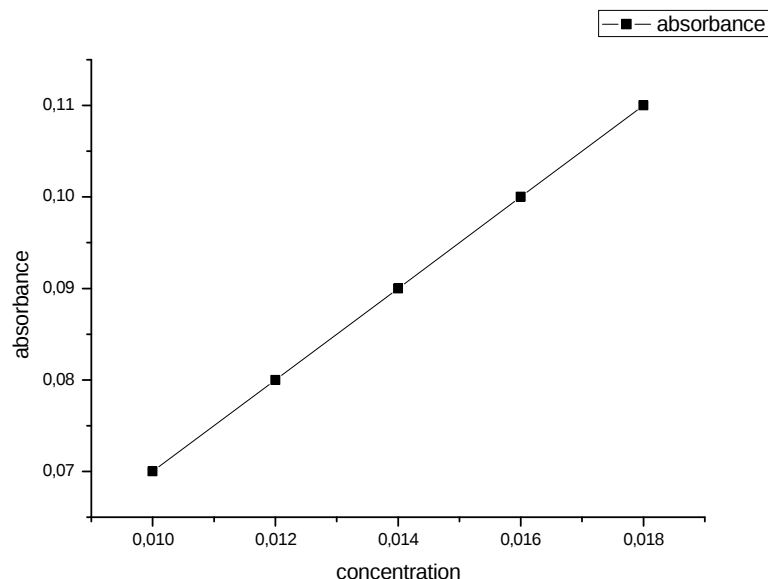


Figure I.14 : Courbe d'étalonnage de BM

La représentation graphique de l'absorbance en fonction de la concentration, obtenue par régression linéaire, est illustrée sur la Figure II.2. Le traitement statistique des données expérimentales (Linear Fit) affiche une excellente corrélation. Le coefficient de détermination calculé à partir de la droite de régression est de $R^2 = 0.99811$. Cette valeur confirme le respect de la loi de Beer-Lambert. À partir de cette droite, la concentration optimale choisie pour la suite de nos expérimentations a été fixée à 0.015.

I.4 Essais d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été effectuées dans des béchers. Dans chaque bécher une masse optimisée d'adsorbant (lavée) (0,01g) a été soigneusement mélangée avec 10 ml de la solution d'adsorbat. Les effets de temps, de la concentration, de la masse d'adsorbant, de la température, et de pH ont été testés. Après agitation moyenne de la série d'essais, les échantillons sont filtrés pour mesurer en fin l'absorbance, cette dernière a été mesurée en utilisant un spectrophotomètre UV/visible à la longueur d'onde qui correspond à chaque polluant.

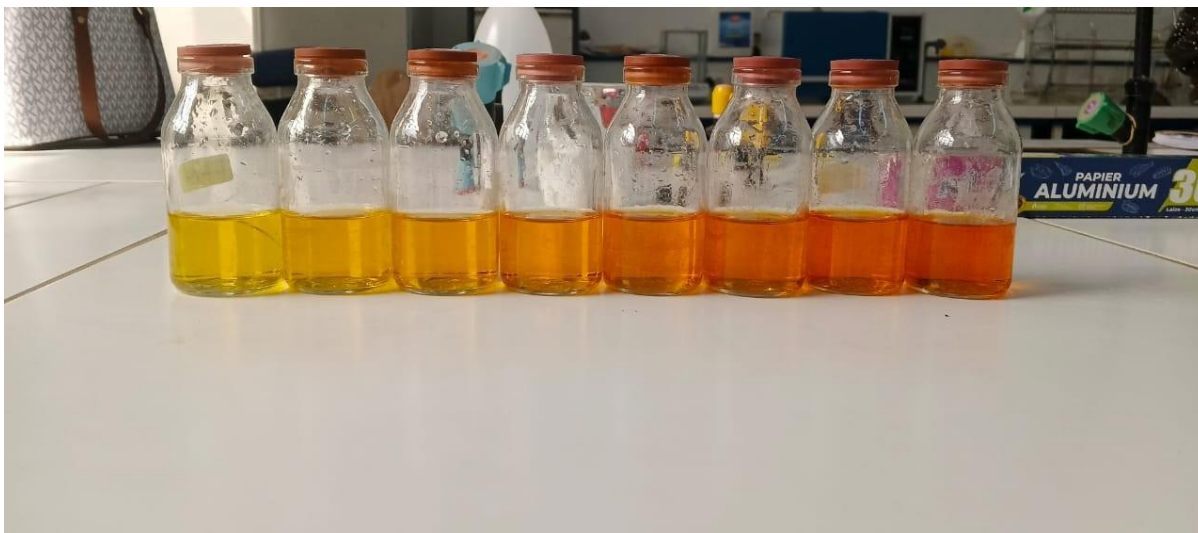


Figure I.15 : Les solutions aqueuses de méthyle orange.

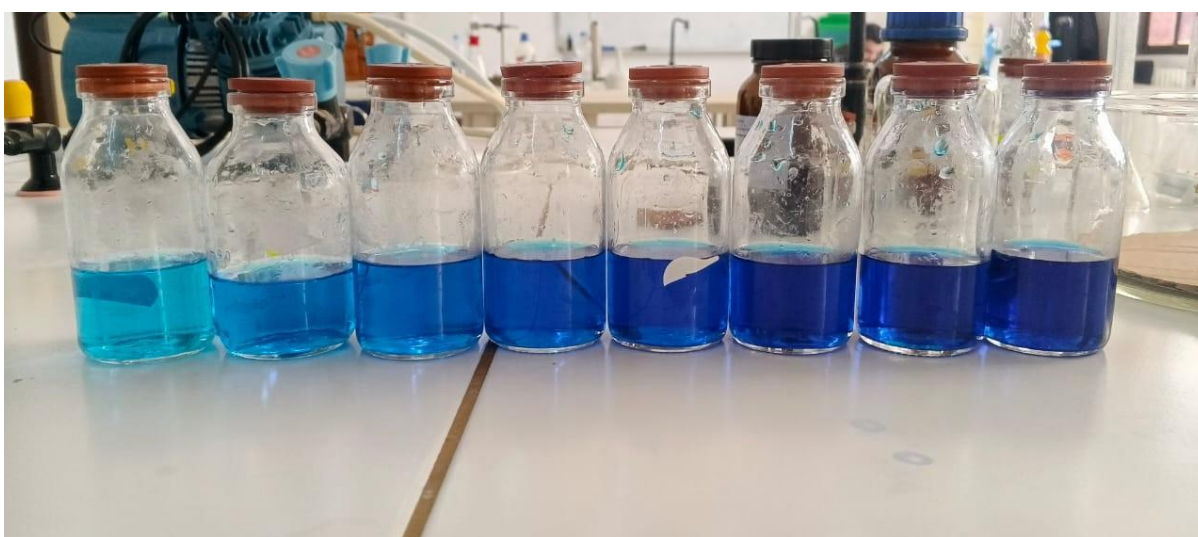


Figure I.16 : Les solutions aqueuses de bleu méthylène

I.4.1 Influence des paramètres sur la capacité d'adsorption

I.4.1.1. Effet du temps de contact

Afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption des adsorbats sur le matériau choisis, il est essentiel de mesurer au préalable les cinétiques d'adsorption en fonction de temps et déterminer le temps de contact, il est l'un des facteurs les plus importants du point de vue économique, Pour bien voir l'effet de ce dernier, dans

une série de béchers, nous avons mis en contact pendant des intervalles de temps différents (5, 10, 15, 30 ,45, 60 et 120 min) une masse de 0.01 g d'adsorbant et un volume

de 10 ml d'adsorbat, dont la concentration égale à 10^{-4} mol/l, les essais ont été effectués à la température ambiante, sous une agitation moyenne. Des échantillons sont prélevés des bechers à intervalles de temps bien définis.

I.4.1.2 Effet de concentration

Les essais ont été réalisés sous agitation à température ambiante (25°C), dans une série de béchers contenant différentes concentrations d'adsorbats (**$0.005\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.01\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.015\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.02\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.025\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.035\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.04\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.045\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.050\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $0.055\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$**) en présence d'une masse fixée d'adsorbant égale à 0.01 g, avec un volume constant de 10 mL et sous agitation moyenne. Les liquides surnageants sont ensuite analysés par spectrophotométrie UV-Visible afin d'étudier l'effet de la concentration initiale de l'adsorbat sur le processus d'adsorption.

I.4.1.3 Effet de masse d'adsorbant

Les essais ont été réalisés en agitant, à la température ambiante 25°C, dans une série de béchers pour différentes masses des adsorbants (**0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.030, 0.035, 0.040, 0.045, 0.050, 0.055, 0.060, 0.065 et 0.070g**), avec des solutions des adsorbats 10^{-4} g/l et de volumes égaux à 10 ml avec agitation moyenne. les liquides surnageant sont analysés en utilisant spectrophotométrie **UV-Visible**.

I.4.1.4. Effet de température

Bien que l'influence de la température sur l'adsorption a été soigneusement étudiée, aucune loi universelle n'a été cependant trouvée. d'étudier cet effet on a utilisé des plaques chauffantes permettant le maintien de la température du mélange à la valeur désirée (**5°C , 10°C , 15°C , 25°C , 30°C , 35°C , 40°C , 45°C , 50°C , 55°C , 60°C**). L'ensemble est agité avec une vitesse d'agitation moyenne puis analysé par spectrophotométrie.

I.4.1.5 Effet de pH

Le pH est un facteur important dans toutes les études d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption, Il permet le contrôle de ce processus et peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant. Nous avons réalisé des essais d'adsorption d'une concentration initiale de (10^{-4} g/l), en présence d'une masse égale à 0,01 g de bioadsorbant sous vitesse d'agitation moyenne. Le pH est ajusté successivement à (**2, 4, 6,**

8,10,12 et 14)en utilisons des solutions acide (**HCl**) et basique (**NaOH**) et mesuré avec le pH mètre.

I.5 Calcul du rendements (R%) et quantités adsorbées

- La loi utilisée pour calculer le rendement est :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100$$

- La loi utilisée pour calculer le rendement est :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{v}{m}$$

Les résultats de cette étude sont montrés sur résultats et discussion

II. Résultats et discussion

II.1 Etude Cinétique d'adsorption du methyle orange (MO) sur le biosorbant

II.1.1 Effet du temps de contact

Tableau II.1 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du MO.

$C_m(\text{g/l})$	0.0079									
$m(\text{g})$	0.01									
Vitesse d'agitation	Moyenne									
$t(\text{min})$	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60
$Q_e (\text{mg/g})$	0	0.1	0.225	0.275	0.325	0.125	0.125	0.15	0.125	0.05
$R\%$	0	20	45	55	65	25	25	30	25	10

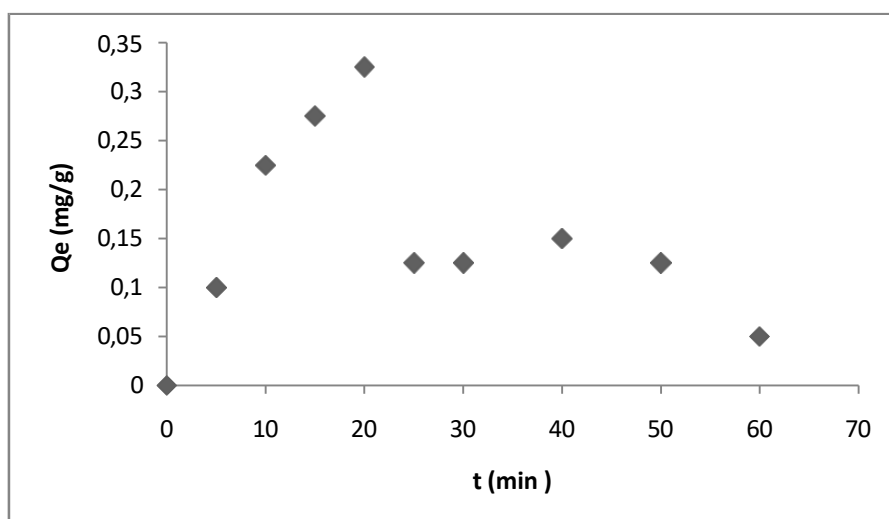


Figure II.1 : Évolution de la capacité d'adsorption (Q_e) en fonction du temps de contact.

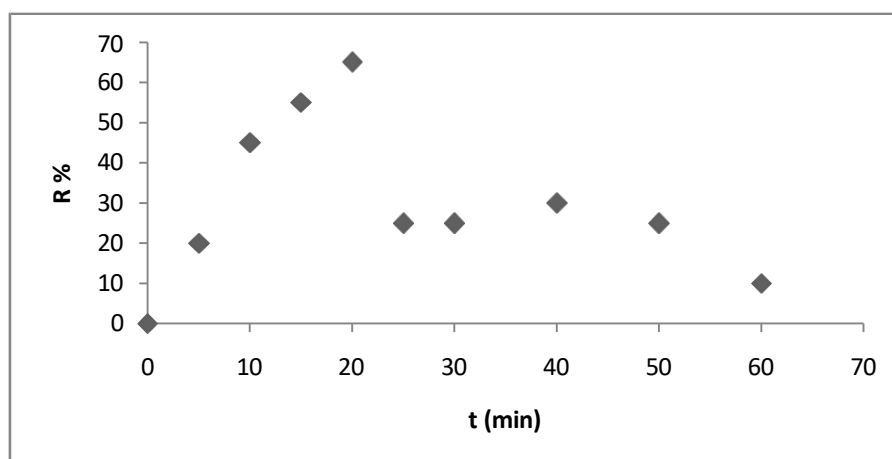


Figure II.2 : Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination (R%) du méthyle orange.

II.1.2 Effet de concentration

Tableau II.2 : Influence de la concentration initiale en colorant sur les paramètres d'adsorption du MO.

m (g)		0.01									
t (min)		20									
Vitesse d'agitation		Moyenne									
C (g/L)	0.002 9	0.005 4	0.007 9	0.012 9	0.017 9	0.022 9	0.027 9	0.032 9	0.037 9	0.042 9	0.047 9
Q_e(mg/g)	0.065	0.065	0.070	0.130	0.150	0.165	0.255	0.230	0.230	0.230	0.240
R%	86.67	65	53.85	54.17	46.15	39.76	30.72	26.9	25.56	24.21	24.00

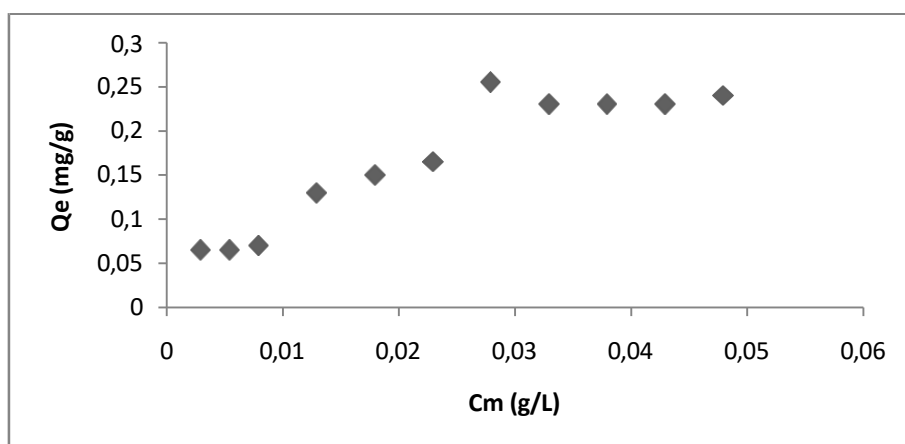


Figure II.3 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption (Q_e) du MO.

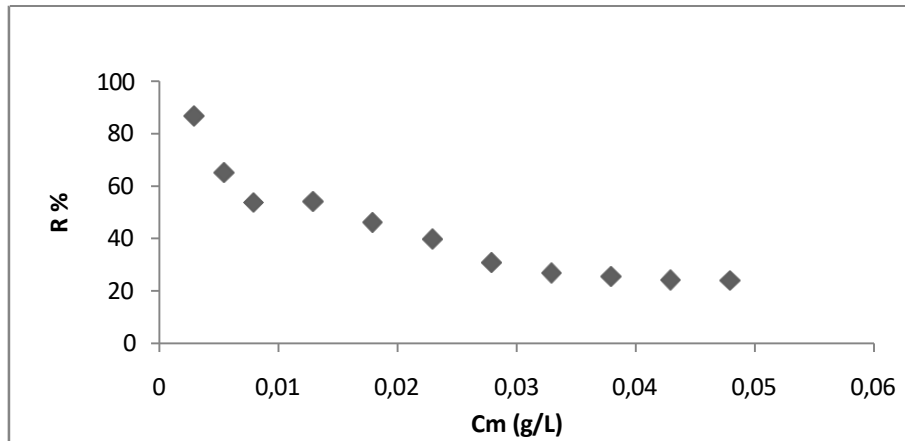


Figure II.4 : Influence de la concentration initiale sur le rendement d'élimination (R%) du MO

II.1.3 Effet de masse d'adsorbant

Tableau II.3 : Étude de l'influence de la masse de l'adsorbant (noyaux de pêches) sur le processus d'adsorption du BM.

C_i (g/l)	0.0029												
t (min)	20												
Vitesse d'agitation	Moyenne												
m (g)	0.01	0.015	0.02	0.025	0.03	0.035	0.04	0.045	0.05	0.055	0.06	0.065	0.07
Q_e (mg/g)	0.167	0.222	0.208	0.200	0.194	0.190	0.188	0.185	0.83	0.182	0.181	0.167	0.155
$R\%$	13.33	26.67	33.33	40.00	46.67	53.33	60.00	66.67	73.33	80	86.67	86.67	86.67

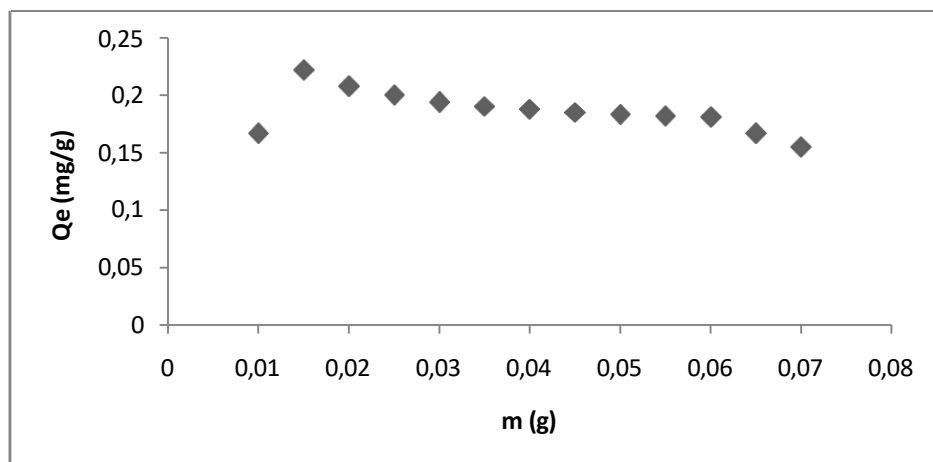


Figure II.5 : Variation de la capacité d'adsorption (Q_e) en fonction de la masse de l'adsorbant.

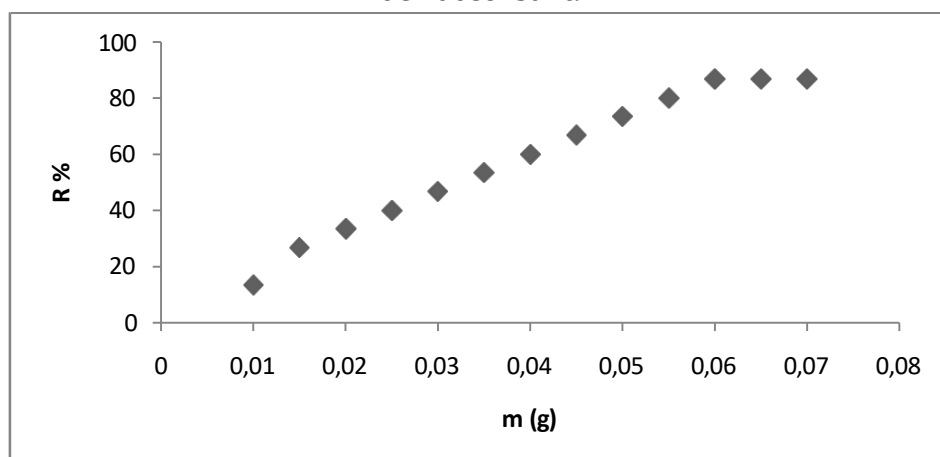


Figure II.6 : Influence de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination (R%).

II.1.4 Effet de température

Tableau II.4 : Étude de l'influence de la température de l'adsorbant (noyaux de pêches) sur le processus d'adsorption du OM.

m (g)	0.06											
t (min)	20											
Vitesse d'agitation	Moyenne											
T (C°)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
$Q_e \cdot 10^3$ (mg/g)	1.67	2.50	3.33	5	5.83	6.67	8.33	8.33	7.5	5.83	4.17	3.33
R%	13.33	20	26.67	40	46.67	53.33	66.67	66.67	60	46.67	33.33	26.67

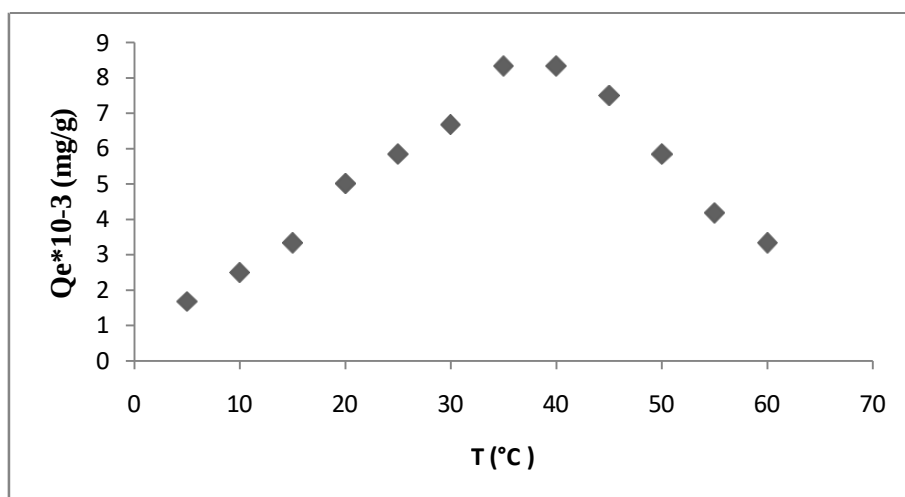


Figure II.7 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption (Q_e) du méthyle orange.

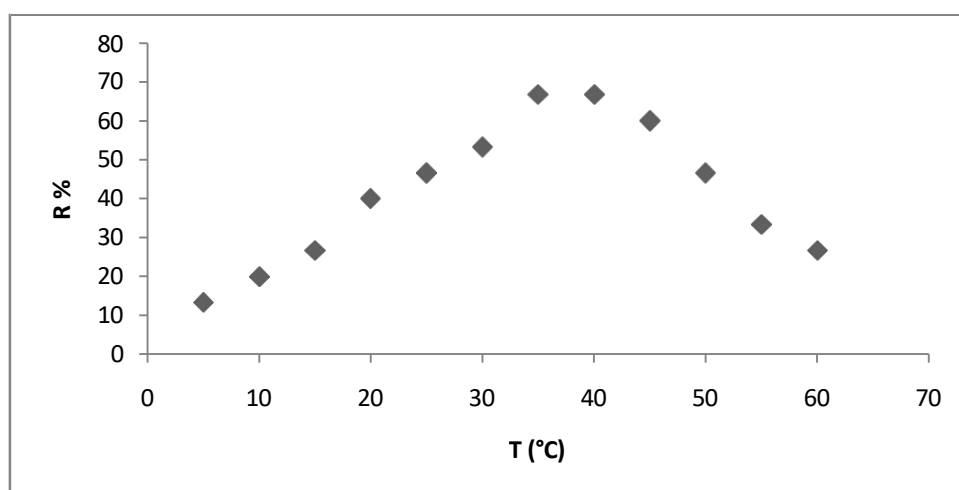


Figure II.8 : Influence de la température sur le rendement d'élimination ($R\%$) du méthyle orange

II.1.5 Effet du pH

Tableau II.5: Étude de l'influence de la température de l'adsorbant (noyaux de pêches) sur le processus d'adsorption du BM.

m (g)	0.07						
t (min)	20						
Vitesse d'agitation	Moyenne						
PH_0	7.20						
PH	2	4	6	8	10	12	14
$Q_e(mg/g)*10^{-3}$	1.428	2.142	3.57	4.998	7.14	8.568	8.568
$R\%$	13.33	20	33.33	46.66	66.66	80	80

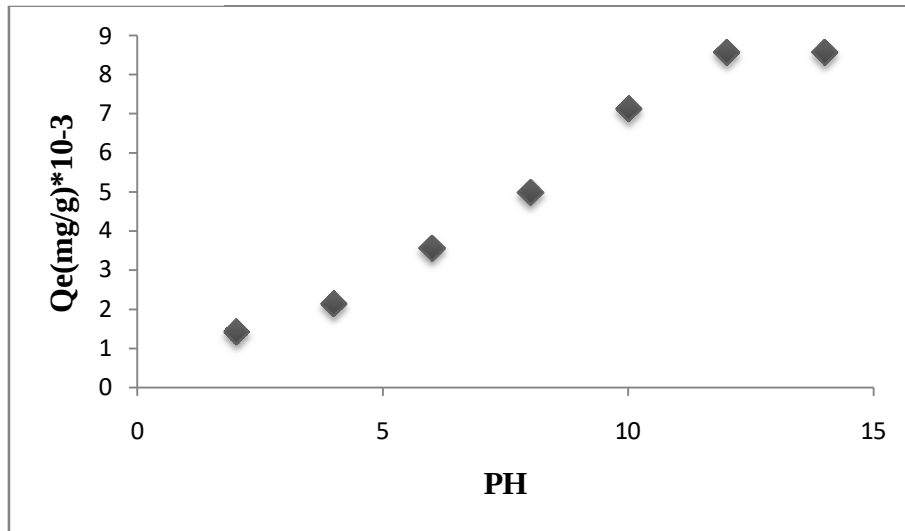


Figure II.9: Effet de PH sur la capacité d'adsorption (Q_e) du méthyle orange.

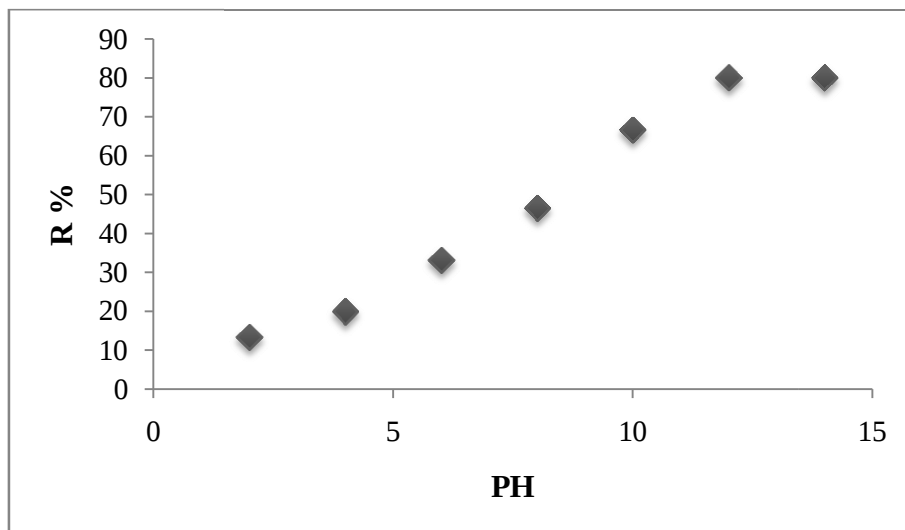


Figure II.10 : Influence de pH sur le rendement d'élimination ($R\%$) du méthyle orange

II.2 Etude Cinétique d'adsorption du Bleu méthylène (BM) sur le biosorbant

II.2.1 Effet de temps

Tableau II.6: Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du BM.

$C_m(\text{g/l})$	0.015									
$m(\text{g})$	0.01									
Vitesse d'agitation	Moyenne									
$t \text{ (min)}$	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60
$Q_e \text{ (mg/g)}$	0	0.19	0.17	0.2	0.195	0.185	0.190	0.18	0.195	0.17
$R\%$	0	90.48	80.95	95.24	92.86	88.1	990.84	85.71	92.86	80.95

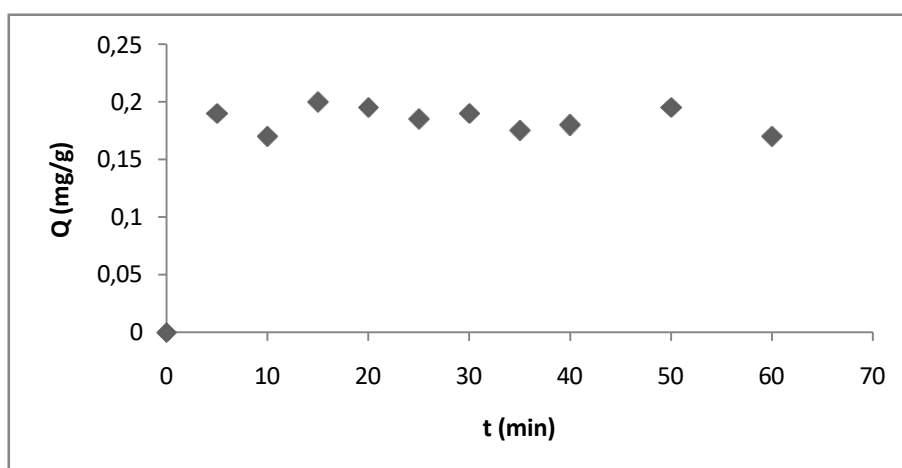


Figure II.11 : Evolution de la capacité d'adsorption (Q_e) en fonction du temps de contact.

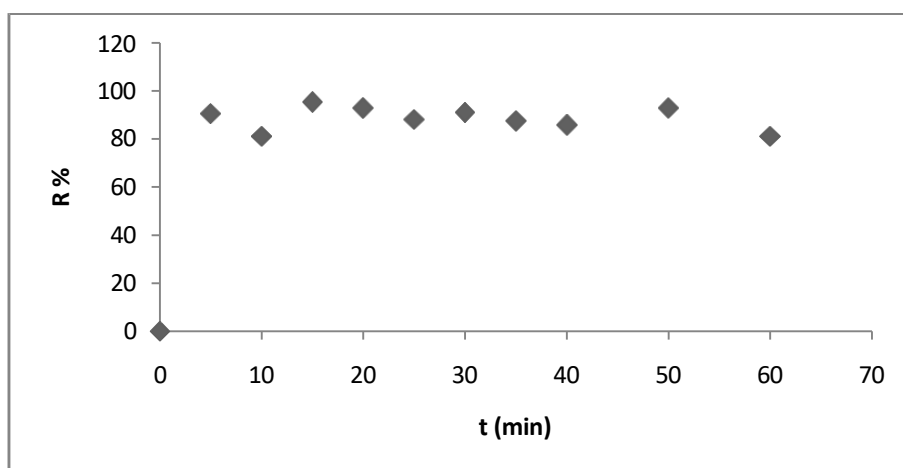


Figure II.12 : Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination ($R\%$) du bleu méthylène

II.2.2 Effet de concentration

Tableau II.7 : influence de la concentration initiale en colorant sur les paramètres d'adsorption du BM

m (g)	0.01										
Temps (min)	15										
Vitesse d'agitation	Moyenne										
C (g/L)	0.005	0.01	0.015	0.02	0.025	0.03	0.035	0.04	0.045	0.050	0.055
Q _e (mg/g)	0.03	0.10	0.145	0.170	0.190	0.220	0.235	0.250	0.280	0.300	0.340
R%	85.71	90.91	90.63	85	80.85	81.48	81.03	80.65	80	80	80

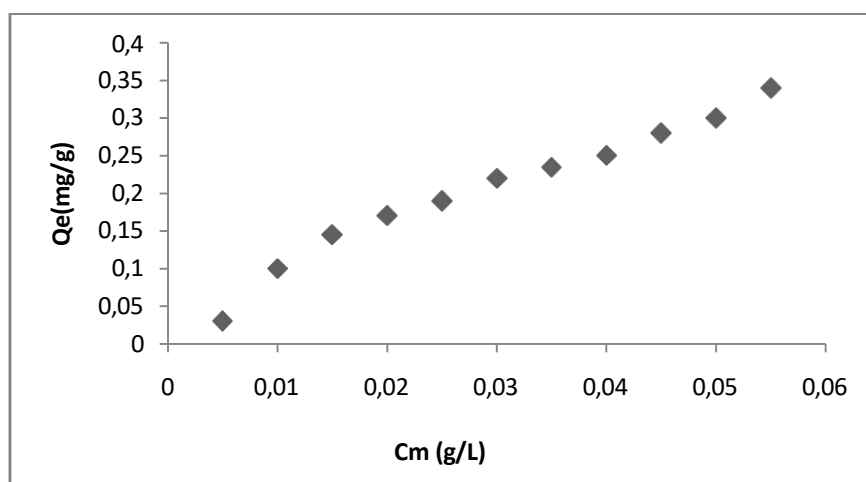


Figure II.13 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption (Q_e) du BM

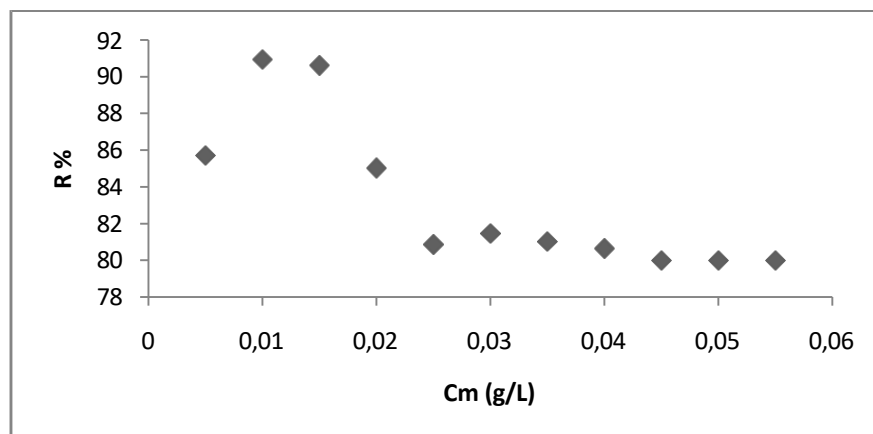


Figure II.14 : influence de la concentration initiale sur le rendement d'élimination ($R\%$) du BM

II.2.3 Effet de masse

Tableau II.8 : Etude de l'influence de la masse de l'adsorbant (noyaux de pêches) sur le processus d'adsorption du BM

$C_i(\text{g/l})$	0.01												
$t(\text{min})$	15												
Vitesse d'agitation	Moyenne												
$m(\text{g})$	0.01	0.015	0.02	0.025	0.03	0.035	0.04	0.045	0.05	0.055	0.06	0.065	0.07
$Q_e(\text{mg/g})$	0.025	0.033	0.025	0.040	0.050	0.042	0.050	0.044	0.050	0.059	0.058	0.050	0.040
$R\%$	22.72	18.81	22.27	31.18	40.9	45.45	54.54	59.90	68.18	79.54	86.36	88.63	89.09

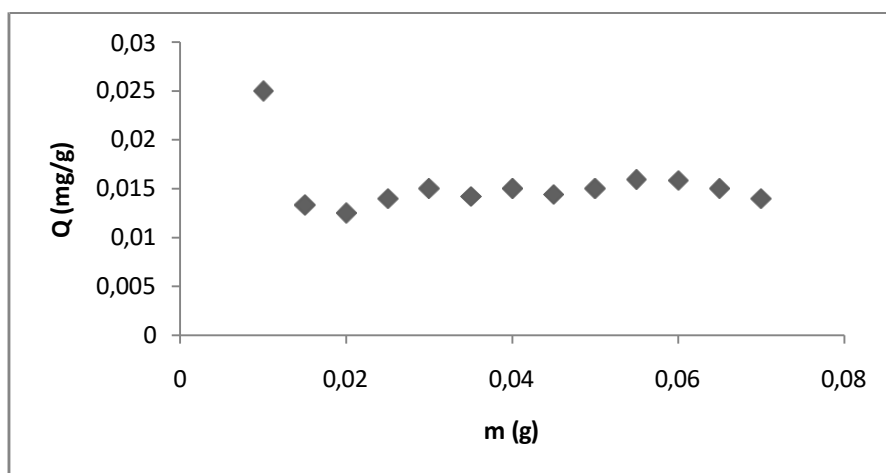


Figure II.15 : Variation de la capacité d'adsorption (Q_e) en fonction de la masse de l'adsorbant

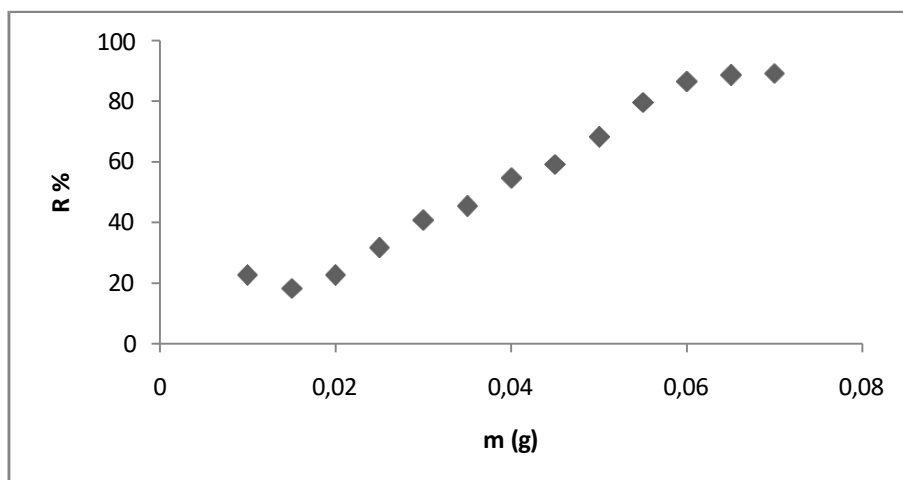


Figure II.16 : Influence de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination ($R\%$)

II.2.4 Effet de température

Tableau II.9: Etude de l'influence de la température de l'adsorbant (noyaux de pêches) sur le processus d'adsorption du BM

m (g)	0.07											
Temps (min)	15											
Vitesse d'agitation	Moyenne											
T (C°)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Q_e (mg/g)	0.0028	0.0043	0.0057	0.0071	0.0079	0.0101	0.0114	0.0121	0.0129	0.0129	0.0121	0.0107
R %	18.18	27.27	36.36	45.45	51.55	63.64	72.73	77.27	81.82	81.82	77.27	68.18

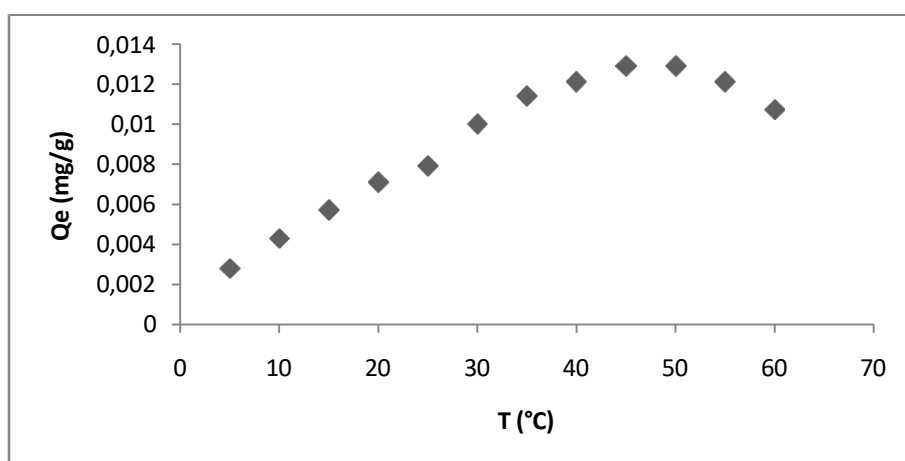


Figure II.17 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption (Q_e) su bleu méthylène.

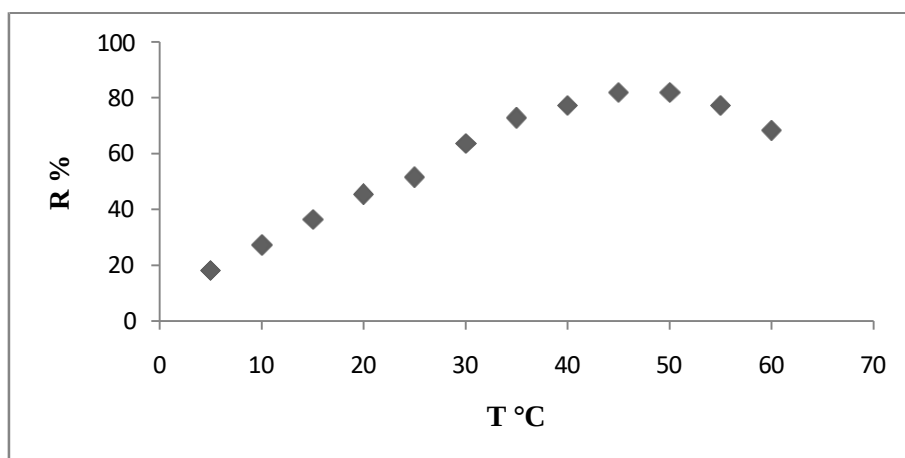


Figure II.18 : Influence de la Température de l'adsorbant sur le rendement d'élimination (R%)

II.2.5 Effet DE PH

Tableau II.10: Etude de l'influence de PH de l'adsorbant (noyaux de pêches) sur le processus d'adsorption du BM

<i>m</i> (g)	0.06						
<i>t</i> (min)	20						
Vitesse d'agitation	Moyenne						
PH ₀	7.32						
<i>PH</i>	2	4	6	8	10	12	14
<i>Q_e</i> (mg/g)*10 ⁻³	7.47	8.3	10.79	11.62	12.45	12.45	12.45
<i>R</i> %	50	55.55	72.22	77.77	83.33	83.33	83.33

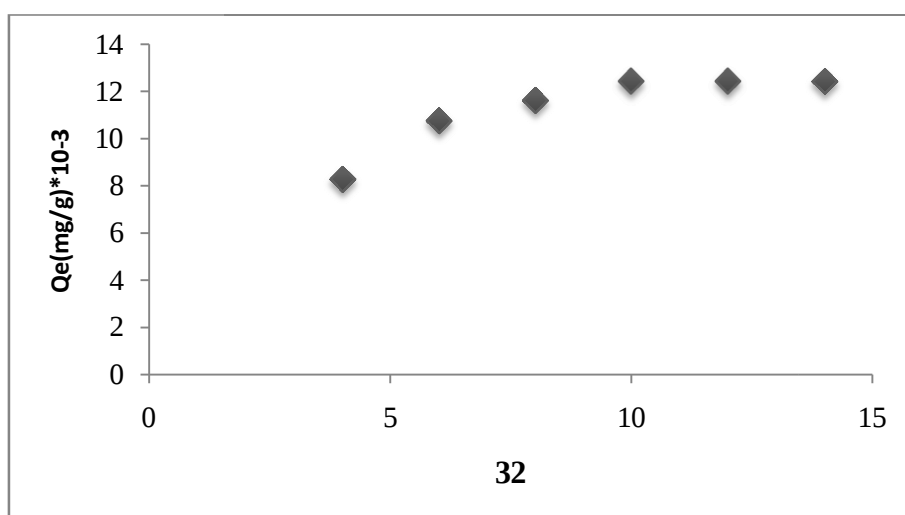


Figure II.19 : Effet de la PH sur la capacité d'adsorption (Qe) su bleu méthylène.

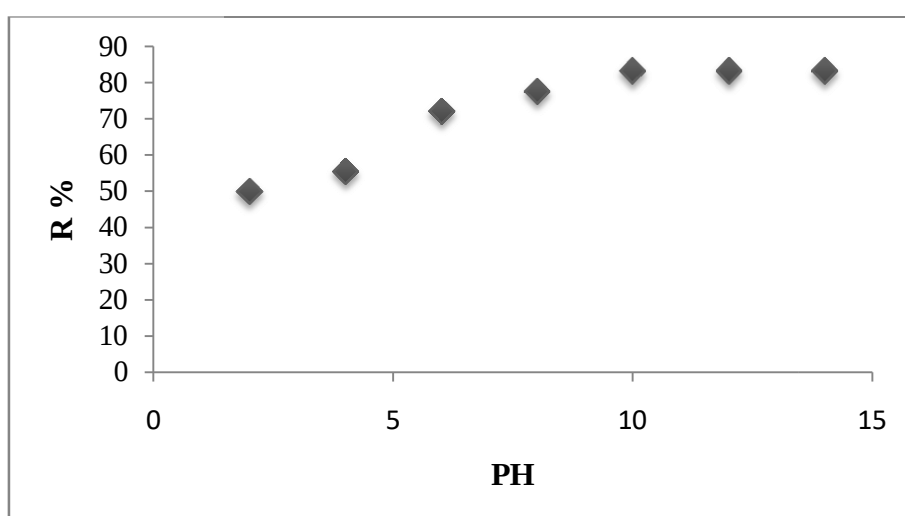


Figure II.20 : Influence de pH de l'adsorbant sur le rendement d'élimination (R%)

II.3 Caractérisation du bioadsorbant par spectroscopie infrarouge :

II.3.1 Déchets de noyaux de pêches

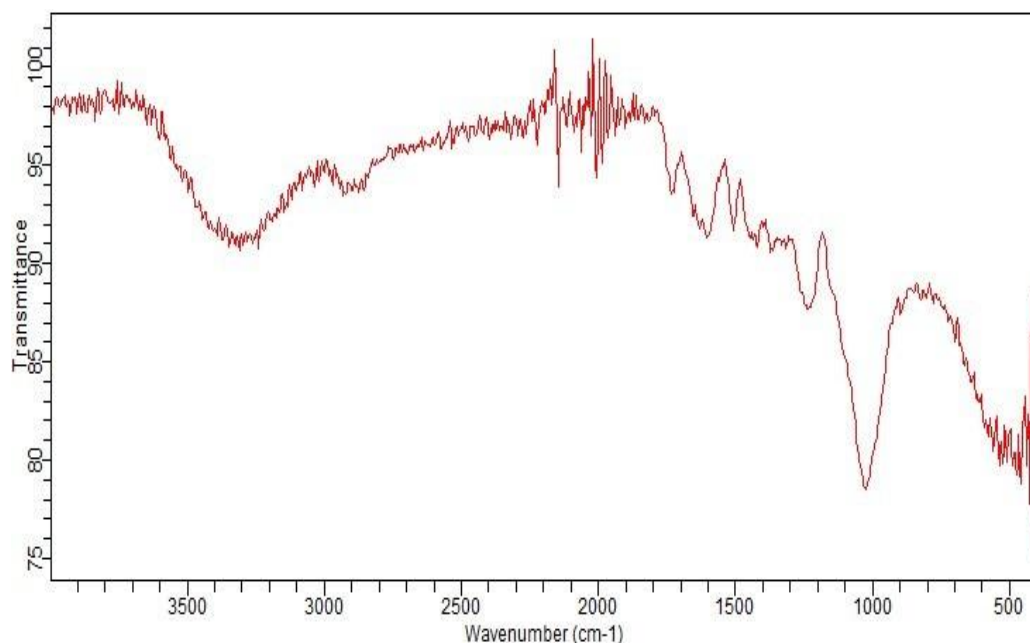


Figure II.21 : Spectre infrarouge dechets de noyaux de peches

Le spectre IR dans la figure montre des bandes d'adsorption caractéristiques de déchets de noyaux de pêches , et leurs attributions représentées dans le tableau suivant :

Tableau II.11 : Les bandes d'adsorption caractéristiques de noyaux de pêches après l'adsorption

Attribution (cm^{-1})	Bande d'adsorption
3600-3200	Elongation de groupement $-OH$
3000-2800	Elongation C-H (CH_2 , CH_3)
1730	Elongation C=O
1630-1590	Elongation C=C (aromatique)
1450-1350	Déformation C-H
1100-1000	Elongation C-O

II.3.2 Noyaux de peches apres adsorption avec MO

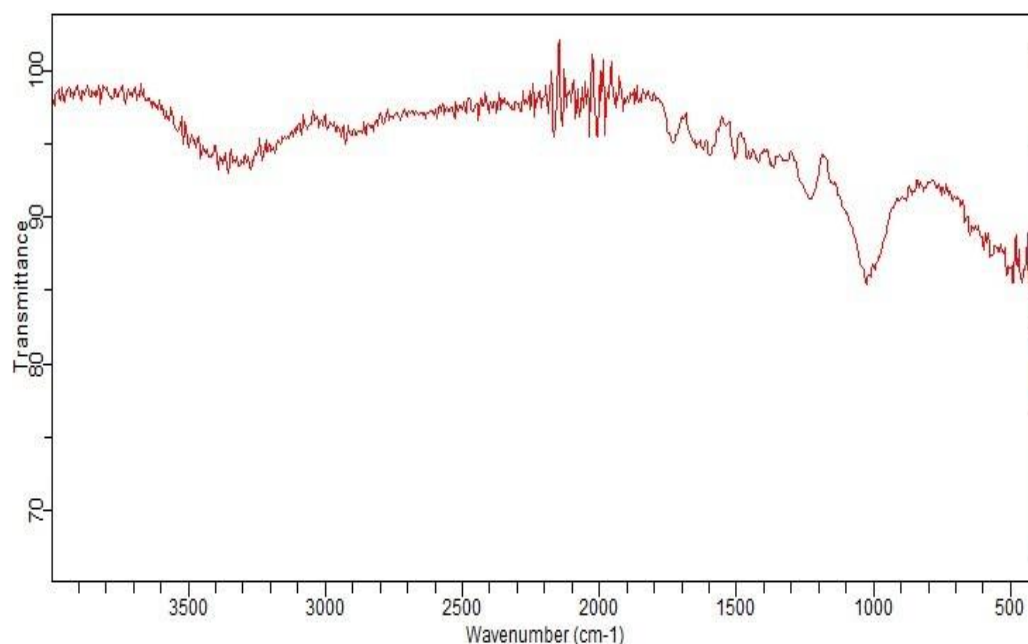


Figure II.22 : Spectre IR de noyaux de peches avec MO

-les Modifications observées par rapport au spectre de déchets noyaux de pêches brute sont :

Groupe O-H ($3600-3200\text{ cm}^{-1}$): Déplacement du pic et variation de son intensité, ce qui indique l'implication des fonctions hydroxyles via des liaisons hydrogène.

Liaisons C-H aliphatiques ($3000-2800\text{ cm}^{-1}$): Légère diminution de l'intensité, traduisant un changement d'environnement chimique des groupements CH_2 et CH_3

Fonctions C=O (1730 cm^{-1}) et C=C ($1630-1590\text{ cm}^{-1}$): Déplacement ou modification de la forme des pics, prouvant la participation des esters/acides et du squelette aromatique (lignine).

Liaisons C-O et C-O-C ($1100-1000\text{ cm}^{-1}$): Réduction nette de l'intensité du pic majeur, ce qui confirme le rôle actif des polysaccharides (cellulose) dans le processus.

II.3.3 Noyaux de peches apres adsorption avec BM

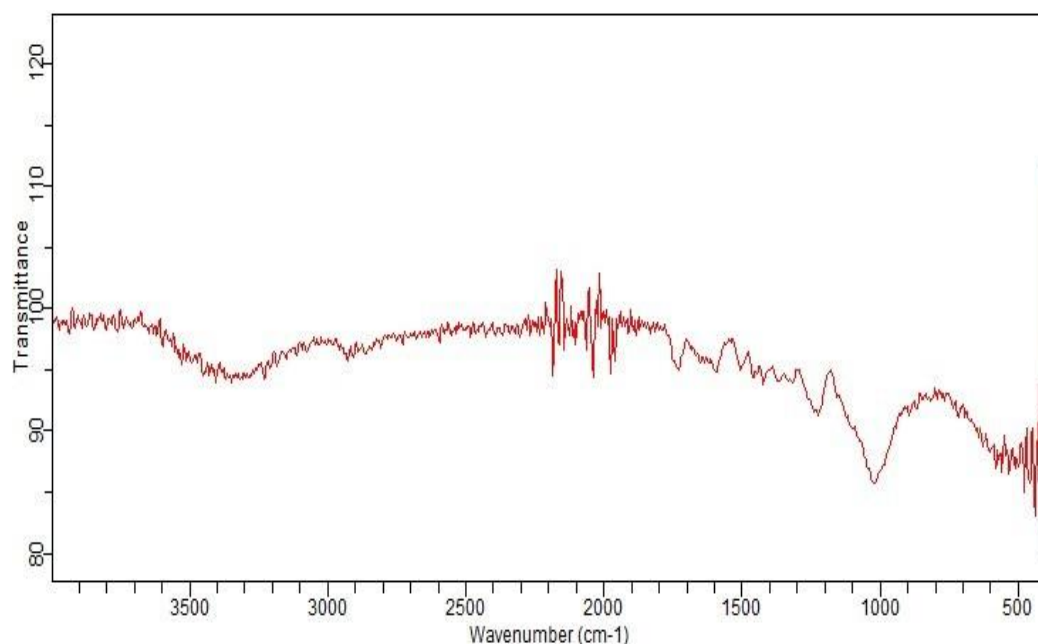


Figure II.23 : Spectre IR de noyaux de pêches avec BM

Le spectre IR de déchets noyaux de pêches en présence de bleu de méthylène présente des différences remarquables:

Aplatissement de la bande O-H ($3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$): Diminution très nette de l'intensité du pic hydroxyle, qui devient presque plat, prouvant l'occupation de ces sites par le bleu de méthylène (BM) via des liaisons hydrogène.

Atténuation du pic C-H ($3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$): Réduction de l'intensité de la bande, traduisant une modification de l'environnement chimique des groupements aliphatiques après fixation du polluant.

Diminution des pics C=O et C=C ($1730\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$): Les bandes deviennent moins profondes, ce qui indique l'implication du squelette aromatique (lignine) à travers des interactions avec les cycles du colorant.

Réduction drastique du pic majeur C-O ($1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$): Perte d'intensité majeure du pic le plus aigu du spectre, confirmant le rôle principal des fonctions éthers et alcools de la cellulose dans la rétention du (BM).

En résumé : Il y a un changement remarquable (une diminution générale de l'intensité de tous les pics), ce qui prouve l'adsorption efficace du colorant sur la surface de la poudre de noyau de pêche.

II.4 Modélisation des isothermes d'adsorption :

Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est l'un des modèles théoriques les plus utilisés pour décrire l'adsorption en phase liquide. Il repose sur l'hypothèse que l'adsorption se produit sur des sites actifs homogènes à la surface de l'adsorbant, formant une seule couche de molécules (adsorption monocouche) sans interactions entre les molécules adsorbées.

Formes linéarisées les plus utilisées

Langmuir I

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_{Lq_m}C_e}$$

Langmuir II

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_{Lq_m}} + \frac{C_e}{q_m}$$

Facteur de séparation RL

Pour vérifier si l'adsorption est favorable

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Où C_0 est la concentration initiale

Interprétation de RL

- $RL > 1$: adsorption défavorable.
- $RL = 1$: adsorption linéaire.
- $0 < RL < 1$: adsorption favorable.
- $RL = 0$: adsorption irréversible.

Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique utilisé pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Contrairement au modèle de Langmuir, il suppose que l'adsorption n'est pas limitée à une seule couche (adsorption multicouche) et qu'il existe une variation de l'énergie des sites actifs, où les molécules adsorbées présentent des affinités de liaison différentes sur la surface de l'adsorbant.

Équation de Freundlich

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

Où :

- q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
- C_e : Concentration de solute à l'équilibre (mg/g).
- K_F : Constante de Freundlich liée à la capacité d'adsorption.
- $\frac{1}{n}$: facteur d'hétérogénéité de la surface.
- Forme linéarisée

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Interprétation de 1/n

- $0 < \frac{1}{n} < 0.5$: adsorption très favorable.
- $0.5 < \frac{1}{n} < 1$: adsorption favorable
- $\frac{1}{n} > 1$: adsorption faible ou défavorable.

-Analyse de l'isotherme d'adsorption du Méthyl Orange (MO)

La variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration résiduelle pour le colorant anionique (MO) est présentée dans la figure ci-dessous :

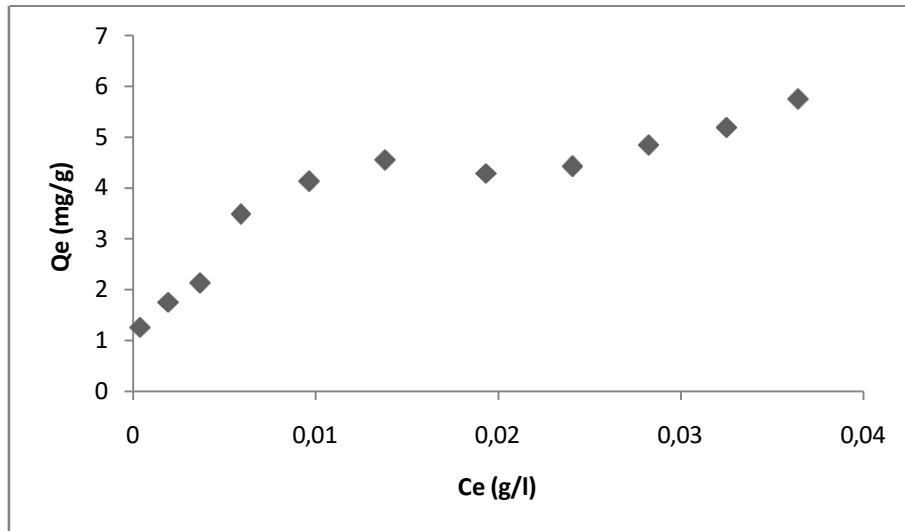


Figure II.24 : Isotherme d'adsorption du Méthyl Orange sur les noyaux de pêche.

2. Analyse de l'isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène (BM)

- Le comportement d'adsorption vis-à-vis du colorant cationique (BM) est illustré par la figure suivante

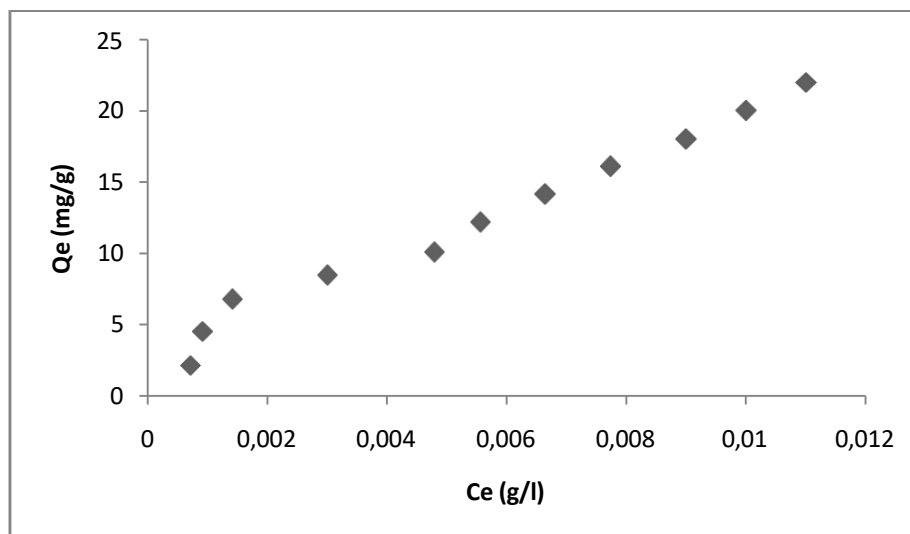


Figure II.25 : Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les noyaux de pêche.

-Selon le modèle de Langmuir

-Cas du Méthylorange (MO)

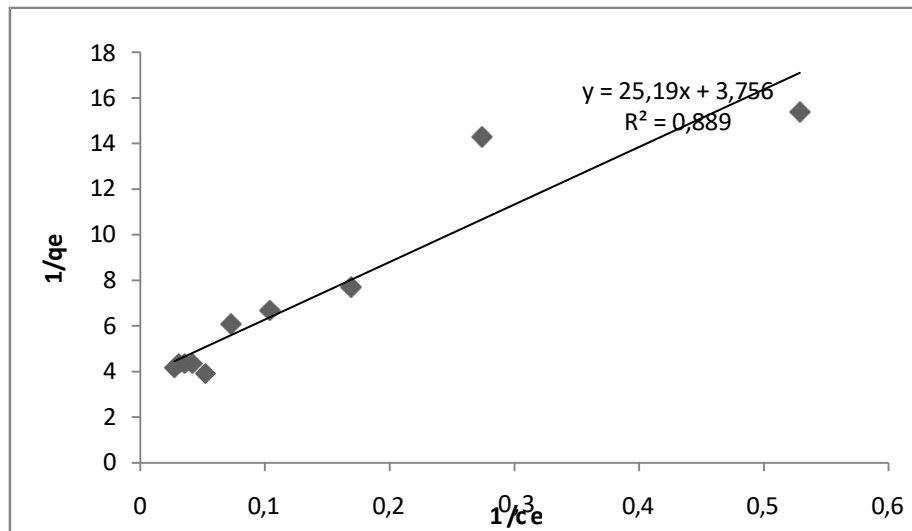


Figure II.26 : Isotherme d'adsorption du Méthylorange (MO) selon le modèle de Langmuir.

IV.1.2. Cas du Bleu de Méthylène (BM)

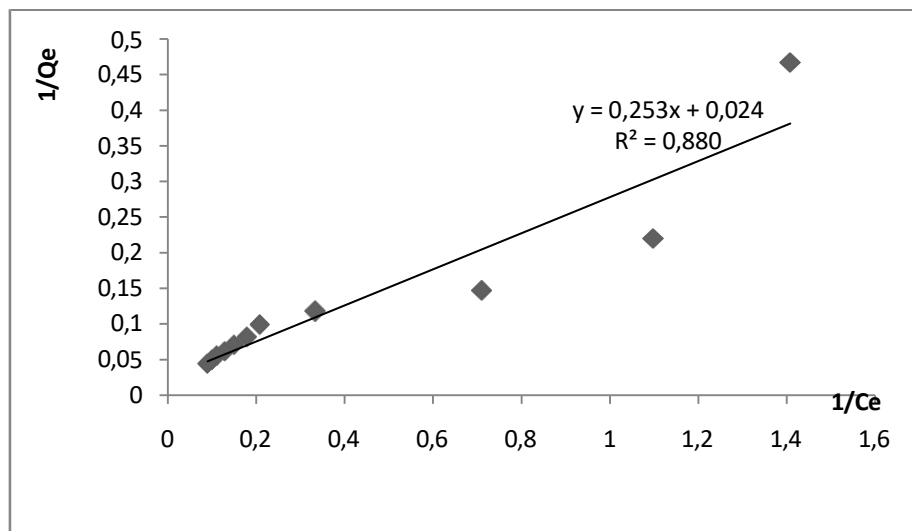


Figure II.27 : Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène (BM) selon le modèle de Langmuir (forme linéarisée).

Tableau II.12: Parametres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour le MO et le BM

Paramètre	Méthylorange	Bleu de méthylène
$Q_{\max}$ (mg/g)	0.266	40.16
K_L (l/g)	0.149	0.0983
R^2	0.8891	0.8802

Interprétation :

D'après les résultats regroupés dans le Tableau 1, l'application du modèle de Langmuir aux données expérimentales d'adsorption montre une différence majeure entre les deux micropolluants :

Capacité maximale d'adsorption ($Q_{\max}$) : On constate que la capacité maximale d'adsorption du Bleu de Méthylène (BM) est nettement supérieure à celle du Méthylorange (MO), avec une valeur de 40.16 mg/g contre seulement 0.266 mg/g. Cela indique que la surface de la poudre de noyaux de pêche présente une affinité bio-sorbante beaucoup plus élevée pour le colorant cationique (BM) que pour le colorant anionique (MO).

Constante d'affinité (K_L) : La constante de Langmuir (K_L), qui reflète l'énergie de liaison entre l'adsorbat et le bio-adsorbant, est de 0.149 l/g pour le MO et de 0.0983 l/g pour le BM.

Coefficient de corrélation (R^2) : Les coefficients de régression linéaire sont de 0.8802 pour le BM et 0.8891 pour le MO. Bien que ces valeurs soient acceptables, elles suggèrent que le modèle de Langmuir n'est peut-être pas le modèle parfait pour décrire l'isotherme d'adsorption sur toute la plage de concentrations, ce qui implique que la surface des noyaux de pêche n'est pas idéalement homogène.

-Selon le modèle de Freundlich

-Cas du Méthylorange (MO)

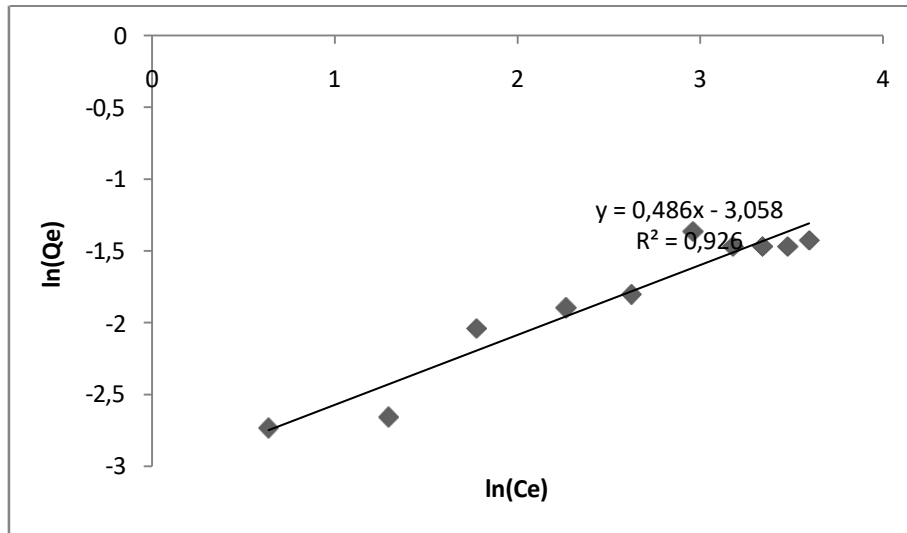


Figure II.28 : Isotherme d'adsorption du Méthylorange (MO) selon le modèle de Freundlich

IV.2.2. Cas du Bleu de Méthylène (BM)

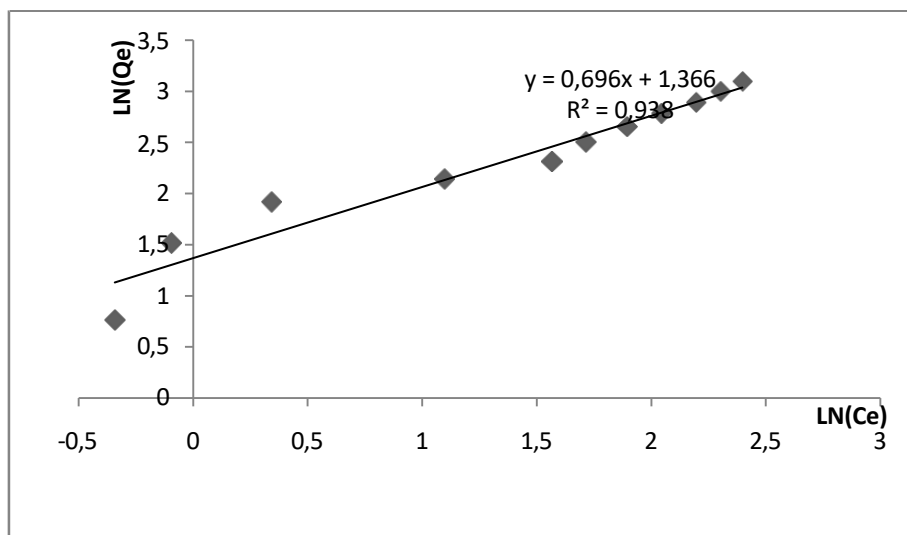


Figure II.29 : Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène (BM) selon le modèle de Freundlich

Tableau II.13 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Freundlich pour le MO et le BM

Paramètre	Méthylorange	Bleu de méthylène
$Q_{\max}$ (mg/g)	0.047	3.921
K_L (l/g)	2.05	1.436
R^2	0.926	0.9388

Interprétation

Capacité d'adsorption (K_f) : La constante K_f (liée à la capacité d'adsorption globale) est considérablement plus élevée pour le BM (3.921) par rapport au MO (0.047), ce qui confirme à nouveau la performance de rétention supérieure du BM sur ce matériau.

Paramètre d'intensité (n) : La valeur de n reflète la faveur de l'adsorption. Pour les deux colorants, nous avons $n > 1$ ($n = 1.436$ pour le BM et $n = 2.05$ pour le MO). Puisque la valeur de $1/n$ est comprise entre 0 et 1 ($1/n = 0.69$ pour le BM et 0.48 pour le MO), cela démontre que l'adsorption du BM et du MO sur la poudre de noyaux de pêche est un processus favorable dans les conditions opératoires étudiées.

Coefficient de corrélation (R^2) : Les valeurs de R^2 sont très élevées, atteignant 0.9388 pour le BM et 0.926 pour le MO, ce qui indique une excellente adéquation de ce modèle avec les résultats expérimentaux.

Tableau II.14 : Comparaison des paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour le BM et le MO

Modèles	Paramètres	Méthylorange (MO)	Bleu méthylène (BM)
Langmuir	$Q_{\max}$ (mg/g)	0.266	40.16
	K_L (l/g)	0.149	0.0983
	R^2	0.8891	0.8802
Freundlich	K_F (l/g)	0.047	3.921
	n	2.05	1.436
	R^2	0.926	0.9388

Interprétation (Comparaison et Qualité de l'ajustement) :

Le Tableau II. regroupe l'ensemble des paramètres des deux modèles afin de déterminer le mécanisme d'adsorption le plus approprié (Qualité de l'ajustement) :

En comparant les coefficients de corrélation (R^2) des deux modèles mathématiques pour chaque micropolluant, nous constatons que :

Pour le Bleu de Méthylène (BM) : R^2 Freundlich (0.9388) > R^2 Langmuir (0.8802).

Pour le Méthylorange (MO) : R^2 Freundlich (0.926) > R^2 Langmuir (0.8891).

Conclusion de la comparaison : Pour les deux colorants, le modèle de Freundlich présente des coefficients de corrélation (R^2) nettement plus proches de 1 par rapport à ceux du modèle de Langmuir. Par conséquent, nous pouvons conclure que l'isotherme d'adsorption du BM et du MO sur la poudre de noyaux de pêche est mieux décrite par le modèle de Freundlich.

Sur le plan physico-chimique, cela signifie que le processus d'adsorption se déroule principalement sur une surface hétérogène avec la formation de multicouches moléculaires, et que les sites d'adsorption disponibles sur les noyaux de pêche possèdent des énergies d'activation différentes.

-II.5 Étude de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer le mécanisme qui contrôle la vitesse du processus d'adsorption sur l'adsorbant préparé (la poudre de coques de noyaux de pêches), nous avons appliqué deux modèles cinétiques courants aux résultats expérimentaux : le modèle du pseudo-premier ordre et le modèle du pseudo-second ordre.

II.5.1 Définition des modèles cinétiques

Modèle du pseudo-premier 1ordre

Ce modèle, connu sous le nom d'équation de "Lagergren", suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites vacants à la surface de l'adsorbant. Il est exprimé par l'équation linéaire suivante :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln (Q_e) - K_1 t$$

Où :

- Q_e et Q_t (mg/g) : sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et au temps t , respectivement.
- K_1 : est la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre.

Les valeurs de K_1 et Q_e sont déterminées à partir de la ligne droite obtenue en traçant

$\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$, où la pente représente $(-K_1)$ et l'ordonnée à l'origine représente $\ln(Q_e)$.

Modèle du pseudo-second ordre

Ce modèle (développé par Ho et McKay) suppose que l'étape limitante de la vitesse est une adsorption chimique (chimisorption) impliquant un échange ou un partage d'électrons entre l'adsorbant et le polluant. Il est exprimé par l'équation linéaire suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

Où :

- K_2 : est la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre.

En traçant la courbe $t / Q_t = f(t)$, on obtient une ligne droite dont la pente représente $(1/Q_e)$ et l'ordonnée à l'origine représente $(\frac{1}{K_2 Q_e^2})$

Étude cinétique du Méthyle Orange (MO)

Les figures suivantes présentent les courbes de linéarisation des modèles cinétiques de l'adsorption du méthyle orange (MO) sur la poudre des coques des noyaux de pêche.

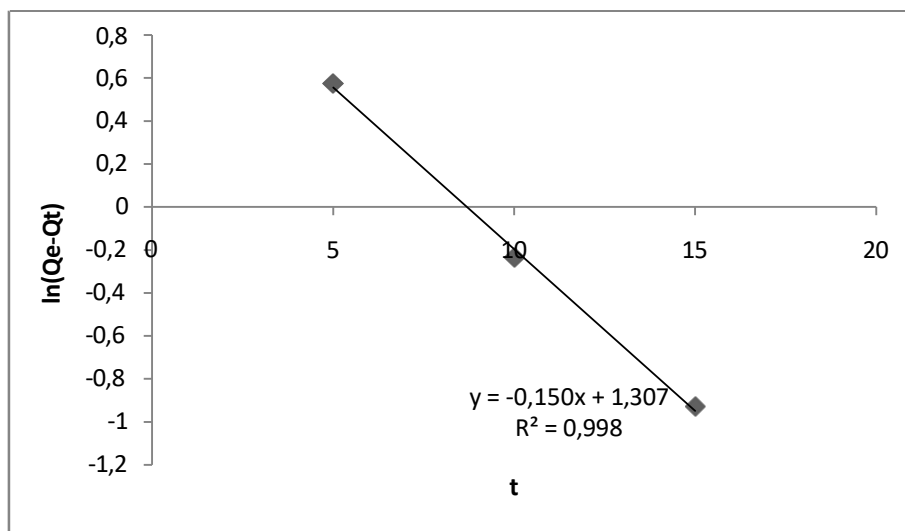


Figure II.30 : Courbe du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du méthyle orange (MO) sur la poudre des coques des noyaux de pêche.

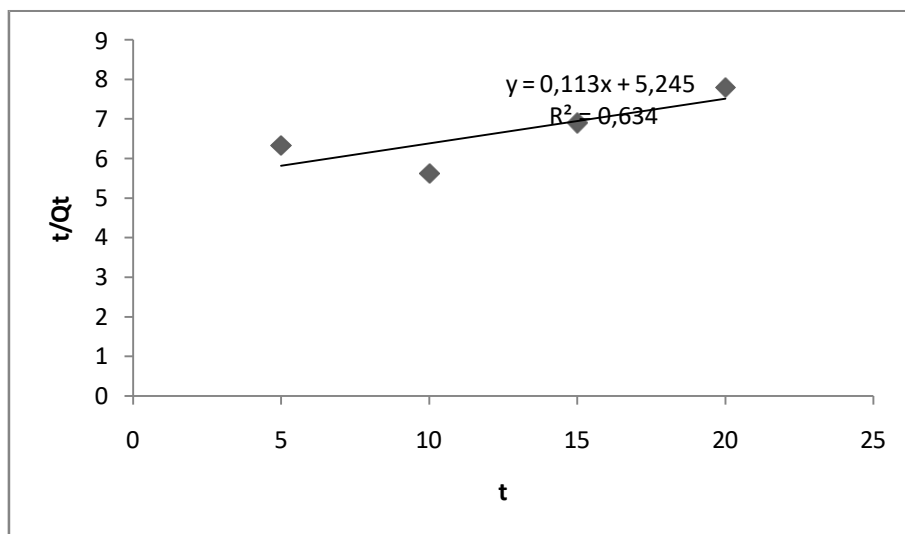


Figure II.31 : Courbe du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour l'adsorption du méthyle orange (MO) sur la poudre des coques des noyaux de pêche

Après application de la régression linéaire sur les données expérimentales du méthyle orange (MO), les paramètres cinétiques calculés à partir des deux modèles sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II.15 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du MO

Modèle cinétique	Paramètres	Valeurs
Pseudo-premier ordre	K_1	0.1504
	Q_e (mg/g)	3.696
	R^2	0.998
Pseudo-second ordre	K_2	0.00244
	Q_e (mg/g)	8.834
	R^2	0.6344

Interprétation pour le MO :

En comparant les coefficients de corrélation (R^2) obtenus pour le méthyle orange, on remarque de manière évidente que le modèle du **pseudo-premier ordre** présente une excellente corrélation avec les données expérimentales ($R^2 = 0.9980$), alors que le modèle du **pseudo-second ordre** montre un coefficient très faible ($R^2 = 0.6344$).

Étude cinétique du Bleu de Méthylène (BM)

Les courbes de linéarisation des modèles cinétiques de l'adsorption du bleu de méthylène (MB) sur la poudre des coques des noyaux de pêche sont présentées ci-dessous.

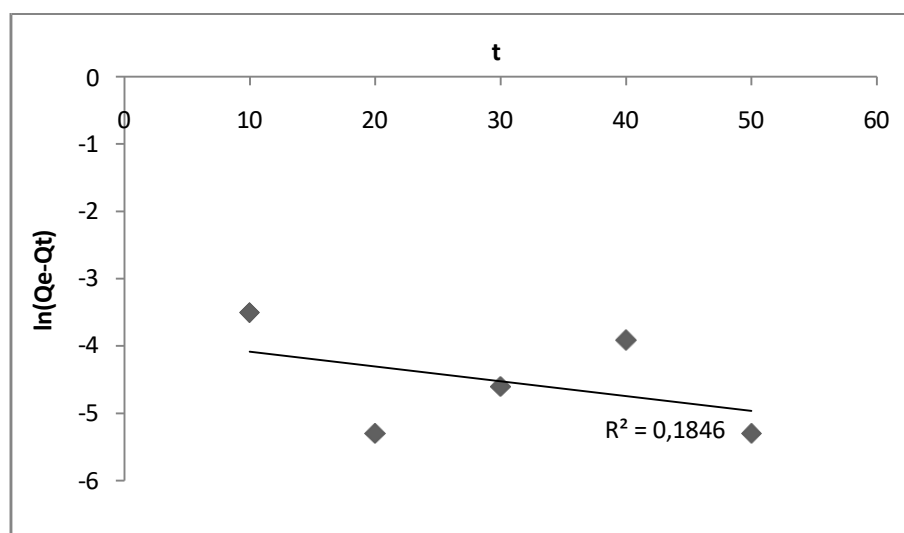


Figure II.32 : Courbe du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène (MB) sur la poudre des coques des noyaux de pêche.

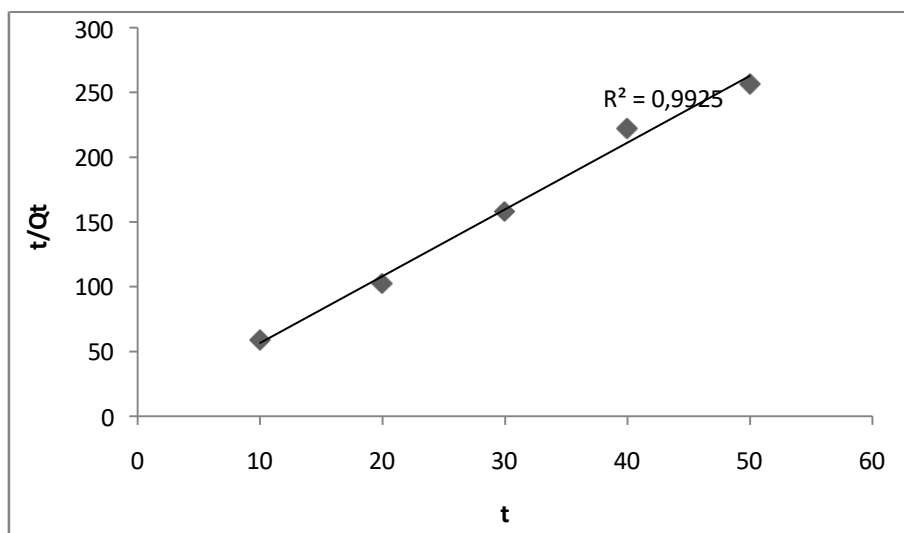


Figure II.33 : Courbe du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène (MB) sur la poudre des coques des noyaux de pêche.

Le tableau suivant rassemble les paramètres cinétiques calculés pour le bleu de méthylène (BM) après régression linéaire :

Tableau II.16 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur la poudre de coques de noyaux de pêches.

Modèle cinétique	Paramètres	Valeurs
Pseudo-premier ordre	K_1	0.022
	Q_e (mg/g)	0.021
	R^2	0.1846
Pseudo-second ordre	K_2	5.163
	Q_e (mg/g)	0.1942
	R^2	0.9925

Interprétation :

En comparant les coefficients de corrélation (R_2) dans le tableau ci-dessus, on remarque que le modèle du pseudo-second ordre présente une excellente corrélation avec les données expérimentales ($R_2 = 0.9925$) par rapport au modèle du pseudo-premier ordre qui a donné un coefficient très faible ($R_2 = 0.1846$).

Ces résultats confirment de manière concluante que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre de coques de noyaux de pêches suit le modèle du pseudo-second

ordre. Cela suggère que le mécanisme d'adsorption prédominant est une adsorption chimique (chimisorption), où une réaction chimique ou un transfert d'électrons fort a lieu entre les groupes fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant et les molécules du colorant.

Comparaison et Discussion générale (Le Différence)

L'étude comparative de la cinétique d'adsorption des deux colorants sur la poudre de coques de noyaux de pêches met en évidence une différence fondamentale dans la nature des interactions de surface :

1. **Différence de Modèle Modérateur** : L'adsorption du **Méthyle Orange** (un colorant anionique) est régie par le modèle de **pseudo-premier ordre** ($R^2 = 0.9980$), tandis que celle du **Bleu de Méthylène** (un colorant cationique) suit rigoureusement le modèle de **pseudo-second ordre** ($R^2 = 0.9925$).
2. **Différence de Mécanisme (Nature des liaisons)** :
 - Pour le **MO**, le processus est de type **physisorption**, ce qui implique des forces de Van der Waals ou des attractions électrostatiques réversibles et plus faibles.
 - Pour le **BM**, le mécanisme principal est la **chimisorption**, impliquant des liaisons chimiques fortes, un échange ou un partage d'électrons entre les fonctions chimiques de la matrice végétale (noyaux de pêche) et les molécules cationiques du polluant.
3. **Différence de Vitesse et Capacité** : On observe également une nette variation au niveau des constantes de vitesse (K) et des capacités d'adsorption théoriques (Q_e), ce qui s'explique par la différence d'affinité entre la charge de surface de l'adsorbant et la structure chimique (anionique/cationique) de chaque colorant.

II.6 Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique permet de déterminer la nature et la spontanéité de l'adsorption du Méthyle Orange (MO) et du Bleu de Méthylène (BM). En utilisant l'équation de Van 't Hoff, on calcule l'enthalpie standard (ΔH^0) et l'entropie

standard(ΔS^0) à partir de la variation de la constante d'équilibre (K_c) avec la température

II.6.2 Étude thermodynamique de l'adsorption du Méthyle Orange (MO)

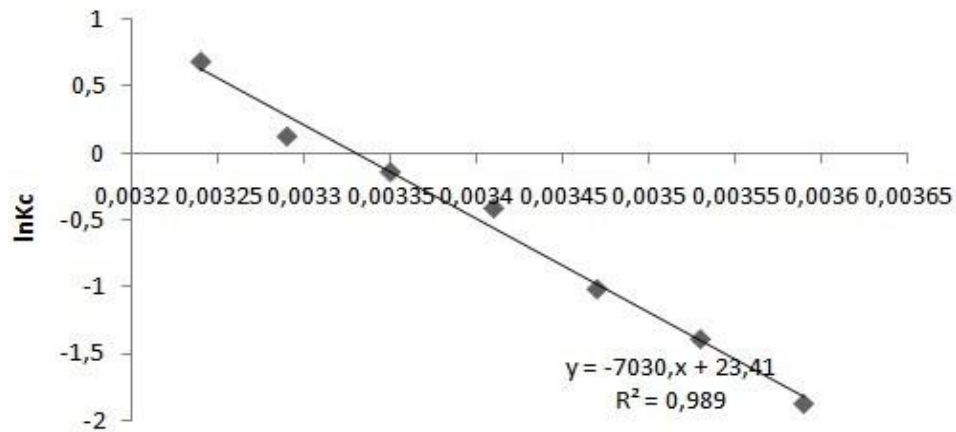


Figure II.34 : Droite de Van 't Hoff pour le Méthyle Orange (MO).

Paramètres thermodynamiques calculés :

Pente (a) = -7030.1

Intercepte (b) = 23.414

R = 8.314 J/mol.K

$\Delta H^0 = -a \times R = -(-7030.1) \times 8.314 = 58448.25 \text{ J/mol}$

$\Delta H^0 = 58.45 \text{ kJ/mol}$

$\Delta S^0 = b \times R = 23.414 \times 8.314 = 194.66 \text{ J/mol.K}$

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

$T = 81,82 + 273,15 = 354,97$

$\Delta G^0 = 58,45 - (354,97 \times 0,1) = 58,45 - 35,497 = 22,953$

$\Delta G^0 = -10,65 \text{ KJ/mol}$

On constate que la concentration à l'équilibre (C_e) du Méthyle Orange (MO) diminue globalement avec l'augmentation de la température (passant de 2,513 mg/L à 5°C à 0,967

mg/L à 35⁰ C), ce qui montre que l'élévation de la température favorise le rendement de l'adsorption. Ce comportement confirme que le processus est endothermique ($\Delta H^0 = 58,45$ kJ/mol), et la valeur de cette enthalpie indique une adsorption de nature mixte (physique et chimique).

Le tracé de $\ln(K_c) = f(1/T)$ pour le MO donne une droite décroissante avec une pente négative ($a = -7030,1$) et un coefficient $R^2 = 0,9891$. La valeur élevée de R^2 (très proche de 1) prouve la parfaite validité du modèle thermodynamique de Van 't Hoff pour ce système.

La valeur calculée de l'entropie standard pour le MO est positive ($\Delta S^0 = 194,66$ J/mol.K), ce qui traduit une augmentation du désordre à l'interface solide-solution. Ce phénomène est lié à la libération des molécules d'eau de solvation lors de la fixation du colorant sur les sites actifs de l'adsorbant.

De plus, l'évaluation de l'énergie libre de Gibbs à la température de 81,82⁰C donne une valeur négative de ΔG^0 (-10,65 kJ/mol). Cette valeur négative confirme thermodynamiquement la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption du Méthyle Orange à cette température élevée.

II.6.2 Étude thermodynamique de l'adsorption du Bleu Méthylène (BM).

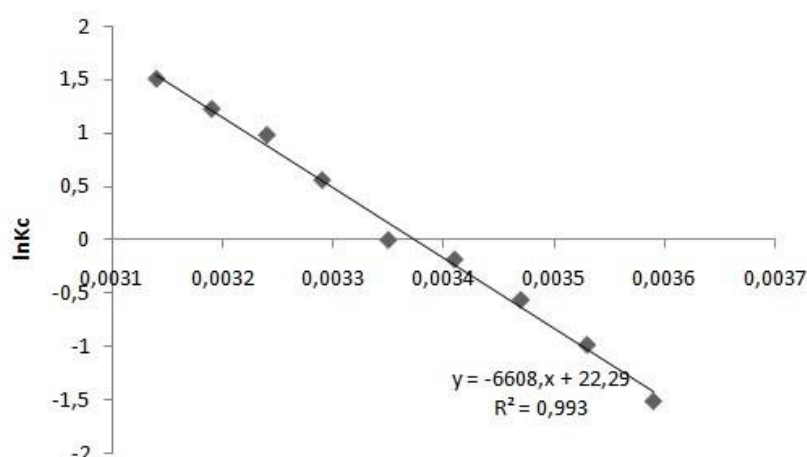


Figure II.35 : Droite de Van 't Hoff pour le Bleu Methylene (BM).

Paramètres thermodynamiques calculés :

$$\text{Pente (a)} = -6608.8$$

$$\text{Intercepte (b)} = 22.299$$

$$R = 8.314 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta H^0 = -a \times R = -(-6608.8) \times 8.314 = 54.945 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^0 = 54.95 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^0 = b \times R = 22.299 \times 8.314 = 185.39 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$$T = 66.61 + 273.15 = 354.97$$

$$\Delta G^0 = 54.95 - (354.97 \times 0.1) = 54.95 - 35.497 = 19.453$$

$$\Delta G^0 = -8.04 \text{ kJ/mol}$$

On observe également une diminution continue et nette de C_e (de 8,18 mg/L à 5⁰ C jusqu'à 3,18 mg/L à 60⁰ C), ce qui montre que la fixation de ce colorant est elle aussi endothermique ($\Delta H^0 = 54,95 \text{ kJ/mol}$) et de nature mixte (physique et chimique).

La courbe de Van 't Hoff pour le BM présente une excellente linéarité avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9937$ et une pente négative ($a = -6608,8$), ce qui confirme la bonne concordance entre les résultats expérimentaux et la théorie.

L'entropie standard obtenue pour le BM est positive ($\Delta S^0 = 185,39 \text{ J/mol.K}$), ce qui indique, de la même manière que pour le MO, un gain de désordre dans le système global provoqué par la déshydratation des molécules de colorant au moment de leur adsorption.

De plus, l'évaluation de l'énergie libre de Gibbs à la température de 66,61⁰ C donne une valeur négative de ΔG^0 (-8,04 kJ/mol). Cette valeur négative confirme thermodynamiquement la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption du Bleu de Méthylène à cette température.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans une démarche de valorisation des déchets agro-industriels en vue de l'élimination de micropolluants organiques, en l'occurrence deux colorants synthétiques largement utilisés dans l'industrie textile : le Bleu de Méthylène (BM), de nature cationique, et le Méthyle Orange (MO), de nature anionique.

La première étape de ce travail a consisté en la préparation et la caractérisation d'un biosorbant à base de noyaux de pêches, un déchet agricole abondant et peu valorisé. Le protocole de préparation adopté (prétraitement mécanique, lavage de purification, séchage et tamisage à 500 μm) a permis d'obtenir une poudre fine et neutre, avec une stabilisation du pH à 7,20 et un rendement de récupération satisfaisant de 91,3 %.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a révélé la présence de groupements fonctionnels caractéristiques de la matrice lignocellulosique (hydroxyles, liaisons C–H, fonctions C=O et C=C, liaisons C–O des polysaccharides). La comparaison des spectres avant et après adsorption a mis en évidence des modifications notables de ces bandes, notamment un aplatissement marqué de la bande O–H et une réduction importante de la bande C–O dans le cas du BM, confirmant l'implication directe de ces groupements fonctionnels dans le mécanisme d'adsorption.

L'étude de l'influence des paramètres opératoires (temps de contact, concentration initiale, masse d'adsorbant, température et pH) a montré que l'efficacité d'élimination des deux colorants dépend fortement de ces conditions, avec des comportements distincts selon la nature cationique ou anionique du polluant.

La modélisation cinétique a montré que l'adsorption du MO suit le modèle du pseudo-premier ordre ($R^2 = 0,998$), évoquant un mécanisme de physisorption, alors que celle du BM est mieux décrite par le modèle du pseudo-second ordre ($R^2 = 0,9925$), traduisant un mécanisme de chimisorption impliquant des interactions plus fortes entre le biosorbant et le colorant.

Pour l'équilibre d'adsorption, le modèle de Freundlich s'est révélé plus adapté que celui de Langmuir pour les deux colorants, indiquant une adsorption sur une surface hétérogène et multicouche. La capacité maximale d'adsorption (Q_{max}) obtenue pour le BM (40,16 mg/g) est nettement supérieure à celle du MO (0,266 mg/g), ce qui démontre une affinité

préférentielle marquée de la poudre de noyaux de pêche pour le colorant cationique. Cette différence s'explique principalement par la charge globale négative de la surface du biosorbant, qui favorise l'attraction électrostatique du BM et limite la rétention du MO.

L'étude thermodynamique a confirmé que les deux processus d'adsorption sont endothermiques ($\Delta H^\circ > 0$) et spontanés aux températures élevées ($\Delta G^\circ < 0$), avec une augmentation de l'entropie ($\Delta S^\circ > 0$) traduisant un désordre accru à l'interface solide/solution, lié à la déshydratation des molécules de colorant lors de leur fixation sur le biosorbant.

En définitive, **notre travail** démontre que la poudre de noyaux de pêche constitue un biosorbant naturel, économique et écologique, particulièrement performant pour l'élimination du Bleu de Méthylène. **Nous ouvrons** ainsi une voie prometteuse de valorisation d'un déchet agricole abondant, en accord avec les principes du développement durable et de l'économie circulaire, tout en offrant une solution alternative pour le traitement des eaux contaminées par les colorants synthétiques.

Perspectives

- Optimiser les conditions opératoires par une approche de plan d'expériences (méthodologie des surfaces de réponse).
- Étudier l'effet d'une activation chimique ou physique du biosorbant afin d'améliorer son efficacité vis-à-vis du colorant anionique (MO).
- Tester l'efficacité du matériau sur des effluents réels et en présence de mélanges de polluants.
- Étudier la régénération et la réutilisation du biosorbant sur plusieurs cycles d'adsorption-désorption.
- Réaliser une étude de faisabilité économique évaluant les coûts de préparation et de traitement par rapport aux matériaux commerciaux disponibles sur le marché, afin de renforcer la compétitivité du biosorbant.
- Élargir l'étude à d'autres types de polluants (métaux lourds, médicaments, pesticides).
- Envisager une étude à l'échelle pilote en vue d'une application industrielle.

Références

- [1] Metcalf & Eddy, Inc. Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery (5th ed.). New York: McGraw-Hill Education(2014)..
- [2] Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184(2014).
- [3] Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal from wastewater. *Bioresource Technology*, 97(9), 1061–1085.(2006).
- [4] Inyinbor, A. A., Adekola, F. A., & Olatunji, G. A. Adsorption of dyes from aqueous solutions using low-cost adsorbents: A review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(10), 1525–1539.(2016)
- [5] Anastopoulos, I., & Kyzas, G. Z. Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. *Journal of Molecular Liquids*, 200, 381–389.(2015).
- [6] Vijayaraghavan, K., & Yun, Y. S. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26(3), 266–291.(2008)
- [7] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Llewellyn, P., & Maurin, G. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications (2nd ed.). Oxford: Academic Press.(2014)
- [8] Socrates, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts (3rd ed.). Chichester: John Wiley & Sons (2004).
- [9] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. Introduction to Spectroscopy (5th ed.). Stamford: Cengage Learning.(2015)
- [10] Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. Principles of Instrumental Analysis, 6th Edition, Brooks/Cole, 2007.
- [11] Holliday, R.L., King, J.W., et al. Adsorption and Spectroscopic Characterization in Environmental Applications, *Journal of Environmental Science*, 2015.
- [12] Herschel, W. Experiments on the solar spectrum and thermal radiation, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1800.
- [13] Griffiths, P.R., de Haseth, J.A. Fourier Transform Infrared Spectrometry, 2nd Edition, Wiley, 2007.
- [14] Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. Principles of Instrumental Analysis, 6th Edition, Thomson Brooks/Cole, 2007.
- [15] Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th Edition, Wiley, 2005.

- [16] Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, 1990.
- [17] Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S. Introduction to Spectroscopy, 5th Edition, Cengage Learning, 2014.
- [18] Smith, B.C. Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach, CRC Press, 1999.
- [19] Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. Principles of Instrumental Analysis, 6th Edition, Brooks/Cole, 2007.
- [20] Christie, R.M. Colour Chemistry, Royal Society of Chemistry, 2001.
- [21] Zollinger, H. Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 3rd Edition, Wiley-VCH, 2003.
- [21] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review, Bioresource Technology, 2001.
- [23] Cardon, D. Natural Dyes: Sources, Tradition, Technology and Science, Archetype Publications, 2007.
- [24] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Dyes, Wiley, 2004.
- [25] Shore, J. Cellulosics Dyeing, Society of Dyers and Colourists, 1995.
- [26] Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S. Introduction to Spectroscopy, Cengage Learning, 2014.
- [27] Carliell, C.M. et al. Treatment of azo dye effluents, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 1998.
- [28] Hunger, K. Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications, Wiley-VCH, 2003.
- [29] Weber, E.J., Adams, R.L. Anthraquinone dyes and their applications, Environmental Science & Technology, 1995.
- [30] Bechtold, T., Mussak, R. Handbook of Natural Colorants, Wiley, 2009.
- [31] Lakowicz, J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy, Springer, 2006.
- [32] Banat, I.M. et al. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents, Bioresource Technology, 1996.
- [33] Chung, K.T., Stevens, S.E. Degradation of azo dyes, Environmental Toxicology and Chemistry, 1993.
- [34] Wainwright, M., Crossley, K.B. Methylene Blue – A Review, Journal of Chemotherapy, 2002.

- [35] Mittal, A., Mittal, J. Adsorptive removal of hazardous dye methyl orange, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008.
- [36] Broadbent, A.D. Basic Principles of Textile Coloration, Society of Dyers and Colourists, 2001.
- [37] Downham, A., Collins, P. Colouring our foods in the last and next millennium, *International Journal of Food Science & Technology*, 2000.
- [38] Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. Principles of Instrumental Analysis, Brooks/Cole, 2007.
- [39] McKay, G. Dye Removal from Wastewaters, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1991.
- [40–41] Rai, H.S. et al. Treatment of wastewater containing dyes, *Journal of Hazardous Materials*, 2005.
- [42] Ghosh, D., Bhattacharyya, K.G. Adsorption of methylene blue on agricultural waste, *Applied Surface Science*, 2002.
- [43] Wang, S. Use of UV–Vis spectroscopy for dye monitoring, *Spectrochimica Acta Part A*, 2008.
- [44] Clark, R.J.H., Hester, R.E. Biomedical applications of dyes, Wiley, 2001.
- [45] Gupta, V.K., Suhas Application of low-cost adsorbents, *Journal of Environmental Management*, 2009.
- [46] Rafatullah, M. et al. Adsorption of dyes on natural adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 2010.
- [47] Chen, X., Mao, S.S. Photodegradation of organic dyes, *Chemical Reviews*, 2007.
- [48] Pignatello, J.J. et al. Advanced oxidation processes, *Environmental Science & Technology*, 2006.
- [49] Pearce, C.I. et al. Microbial decolourisation of dyes, *Dyes and Pigments*, 2003.
- [50] Janos, P. et al. Methyl orange adsorption studies, *Water Research*, 2003.
- [51] Carmen, Z., Daniela, S. Textile dyes characteristics, *Environmental Engineering and Management Journal*, 2012.
- [52] Benkhaya, S. et al. Dyes: properties, classification and environmental impact, *Applied Journal of Environmental Science*, 2020
- [53] Weber, W. J., & Smith, J. M. Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis. Wiley-Interscience, New York. (1987).

[54] Langmuir, I.. "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum." *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403(1918).

[55] Freundlich, H. "Über die Adsorption in Lösungen." *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385–470. (1906).

[56] Temkin, M. I., & Pyzhev, V. "Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts." *Acta Physiochimica URSS*, 12, 327–356. (1940)

[57] Dubinin, M. M., & Radushkevich, L. V. "Equation of the characteristic curve of activated charcoal." *Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR*, 55, 331–333.(1947).

[58] Salima, Attouti. Activation de deux algues mediterraneennes par diverses methodes pour

l'elimination de colorants. Thèse de doctorat.(2013)

[59] Barka, N., Qourzal, S et coll. Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite. *Journal of Environmental Sciences*, (2010), 1268-1272.

[60] Meetani, M. A., Rauf, M. A., Hisaindee, S., Khaleel, A., AlZamly, A., & Ahmad, A. Mechanistic studies of photoinduced degradation of Orange G using LC/MS. *RSC Advances*, 1, 490–497.(2011)

[61] Jr. W. J. Weber, B.M. Vanvliet, Fundamental concepts for applications of activated carbon in water and wastewater treatment. In : Suffet, I.H., McGuire, M.J. (Eds.), *Activated*

carbon Adsorption of organics from the Aqueous Phase, Ann Arbor Science Michigan, U.S.A,1980.

[62] Lagergren, S. "About the theory of so-called adsorption of soluble substances." *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1–39.(1898)

[63] Ho, Y. S., & McKay, G. "Pseudo-second order model for sorption processes." *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465.(1999)

[64] Atkins P, de Paula J. *Physical Chemistry*. 10th ed. Oxford: Oxford University Press; 2014.

[65] Nizami, A. S., et al. "Valuing the potential of municipal solid waste in the UK." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.(2017).

- [66] Braghiroli, F. L., et al. "Valorization of agricultural waste: A review on peach stones." *Industrial Crops and Products*.(2014).
- [67] Ma, X., et al. "A review on bio-energy conversion technologies for agricultural residue." *Bioresource Technology*.(2020).
- [68] Scarlat, N., et al. "Environmental impacts of unmanaged agro-industrial wastes." *Journal of Cleaner Production*.(2015).
- [69] Eduard, W., et al. "Bioaerosol exposure and respiratory health in waste workers." *American Journal of Industrial Medicine*.(2012).
- [70] European Commission. Commission Decision 2000/532/EC establishing the European List of Wastes (LoW) and hazardous waste classification. *Official Journal of the European Communities*, L226, 3–24.(2000)
- [71] Garcia-Garcia, G., et al. "Mapping value stream efficiency in agro-food supply chains." *Journal of Cleaner Production*.(2016).
- [72] Rowell, R. M. *Handbook of green composites: Agricultural lignocellulosic materials*. CRC Press.(2012).
- [73] Kamel, B. S., et al. "Characteristics of peach kernels and their potential use in animal feed." *Journal of Food Science*.(1982).
- [74] Ajila, C. M., et al. "Bioprocessing of agro-byproducts to animal feed." *Critical Reviews in Biotechnology*.(2012).
- [75] Insam, H., & de Bertoldi, M. *Microbiology of Composting: Assembling the composting puzzle*. Springer.(2007)
- [76] Doublet, J., et al. "Influence of particle size on agricultural waste composting kinetics." *Waste Management*.(2011).
- [77] Angelidaki, I., et al. "Biogas production from agricultural residues." *Renewable Energy*.(2011).
- [78] Zheng, Y., et al. "Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production." *Progress in Energy and Combustion Science*.(2014).
- [79] Faust, M., & Timon, B. "Origin and dissemination of peach." *Horticultural Reviews*.(1995).
- [80] Dardick, C., et al. "Pstone formation: Lignification and sclerification of the peach endocarp." *Plant Physiology*.(2010).
- [81] Abdel-Ghani, N. T., et al. "Peach stones as a potential low-cost adsorbent." *Journal of Environmental Chemical Engineering*.(2016)
- [82] El-Hendawy, A. N. E "Variation in the FTIR spectra of activated carbons prepared from peach stones." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. (2006).

- [83] Boerjan, W., et al. "Lignin biosynthesis." *Annual Review of Plant Biology*.(2003).
- [84] Klemm, D., et al. "Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material." *Angewandte Chemie*.(2005).
- [85] Scheller, H. V., & Ulvskov, P. "Hemicelluloses." *Annual Review of Plant Biology*.(2010).
- [86] Sposito, G. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press.(2008).
- [87] Scordino, M., et al. "Phenolic profile and antioxidant activity of peach byproduct extracts." *Food Chemistry*.(2012).
- [88] Gasparotto, J., et al. "Anti-inflammatory effects of *Prunus persica* extracts." *Journal of Ethnopharmacology*.(2014).
- [89] Song, Z., & Xu, X. "Advanced research on anti-tumor effects of Amygdalin." *Journal of Cancer Research and Therapeutics*.(2014).
- [90] Scalbert, A. "Antimicrobial properties of tannins." *Phytochemistry*.(1991).
- [91] Fiume, M. M., et al. "Safety assessment of *Prunus persica* (Peach) seed powder as used in cosmetics." *International Journal of Toxicology*.(2013).
- [92] Elsner, P. *Cosmeceuticals and active cosmetics in skin care*. CRC Press.(2007)
- [93] Draelos, Z. D. "Nutrition and skin aging: Antioxidant botanicals." *Clinics in Dermatology*.(2010).
- [94] Barel, A. O., et al. *Handbook of Cosmetic Science and Technology*. CRC Press.(2014).
- [95] Bolarinwa, I. F., et al. "Cyanogenic glycosides in apricot, peach, and plum kernels." *Food Chemistry*.(2015).

[96] Haque, M. R., & Bradbury, J. H. "Preparation of linamarin and removal of cyanogens from plant tissues." Food Chemistry. (2002).

[97] Bhatnagar, A., et al. "Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification." Chemical Engineering Journal.(2015).

[98] Širić, M., et al. "FTIR and adsorption studies of biosorbents for heavy metal removal." Environmental Science and Pollution Research.(2019).