

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES



Faculté de Technologie  
Département Génie Des Procédés  
Mémoire de Master

En vue de l'obtention du diplôme de **MASTER** en :

**Filière** : Génie Des Procédés

**Option** : Génie Alimentaire

**THEME**

**Elimination en système binaire du jaune tatrazine et du bleu de méthylène par la coquille de noix dans une solution aqueuse. Optimisation par la méthodologie de surfaces de réponses**

**Réalisé par :**

BELLAMINE Fatima Zohra

SFARNI Yousra

**Devant le jury :**

M.AKSAS H.

Mlle. SMAILI S.

M. TRACHI M.

Président

Examinatrice

Promoteur

Soutenance : juillet 2023

*Année universitaire : 2022/2023*

## **Remerciements**

*Avant tout, Nous remercions **DIEU** le tout puissant qui nous a donné l'envie, la force et*

*La Patience pour mener à terme le présent travail.*

*Nous tenons à adresser nos sincères remerciement à **Mr : TRACHI.M** pour avoir accepté de nous encadrer, Nous sommes entièrement reconnaissantes des compétences, des bons conseils qu'il nous a transmis pendant nos années d'études avec lui. Plus particulièrement, nous le remercions pour sa disponibilité, sa gentilles et son aide.*

*On souhaite adresser nos remerciements les plus sincères au chef de département de génie des procédés et le président de jury **Mr HAMOUCHE Aksas**.*

*Et Examinatrice **Mlle. SMAILI S** Nous sommes certaines de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leur esprit critique constructif pour nous aider, par leurs commentaires et leurs discussions.*

*Nous remercions **Mlle : Bouizeri Farida**, Ingénieur de laboratoire, faculté de technologie de l'intérêt qu'elle a manifesté pour la réalisation de ce travail.*

*On est honoré qu'elle soit prête à considérer ce travail. Je tiens à lui témoigner notre grand respect.*

*Un remerciement très spécial à **Fatima, Ghada, Zineb, Maroua, Imane, hadjer, fatma et Riad** pour leurs soutiens moraux, pour les excellents moments qu'on a passés ensemble, nous nous souviendrons toujours avec beaucoup de bonheur.*

# *Dédicace*

*Je tiens à dédier cet humble travail :*

*A ma tendre mère et mon très cher père*

*A mes sœurs : ASMA et TARAK en particulier FAYÇAL et FARYAL*

*Aux personnes les plus chères NOURA et KARIMA et HIZIYA et RACHIDA et SALIMA et  
ZINAB et mes grands- parents et grands -mères*

*Et tout ma famille SAIDI et BELLAMINE*

*A mes meilleurs amis :*

*YOUSRA. FATIMA OURADI. IMANE. KHADIJA. KHAOULA. FATIMA. GHADA  
ZINABE. HAJARE. ASMA*

*Tous ceux qui m'aiment et que j'aime*

**FATIMA ZOHRA**

# *Dédicace*

*Il m'est agréable de saisir cette occasion pour dédier ce travail à :*

*A mon cher père,*

*A ma chère mère,*

*Qui n'ont jamais cessé de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.*

*A mon cher frère KHALIL pour ses soutiens moraux et ses conseils précieux tout au long de mes études.*

*A mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents et leur soutien moral.*

*A ma binôme FATIMA ZOHRA que je remercie énormément pour ses efforts et son esprit d'équipe.*

*Ainsi que tous les membres de ma famille, mes amis et tous ceux qui méson chers.*

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infallible.*

*Merci d'être toujours là pour moi.*

**YOUSRA**

## ملخص:

في هذه الدراسة تم التحقق من إمكانية التخلص عن طريق الامتصاص الحيوي في نظام ثنائي على قشرة البقان من صبغتين أزرق الميثيلين وأصفر التارترازين. تم نمذجة الامتصاص الحيوي وتحسينه باستخدام التصميم التجريبي "مكعب المركب" CC وفقا للخطة CC، من الممكن أن يتم نمذجة الامتصاص الحيوي للأصبغة الكلية بواسطة المعادلة التالية:

$$R (\%) = 115,324 - 0,457 A - 0,821 B + 0,012 C - 32,419 D + 0,011 B^2 - 0,001C^2 - 0,043AB - 0,045AC + 0,001BC + 0,051BD.$$

أتاح التحسين بواسطة خطة CC زيادة قدرة إزالة الصبغة إلى أقصى حد تصل إلى 99٪ من خلال الرجوع إلى القيم المثلى التالية: 1.5 درجة الحموضة ودرجة الحرارة 50 درجة مئوية، وتركيز أولي 120 ملغ / لتر في التلوين و1.5 غ / لتر من الجرعة في مادة الامتصاص الحيوي.

تم شرح حركية الامتصاص الحيوي للأصبغة بشكل مثالي من خلال نموذج الدرجة الثانية الزائفة وفقا للإحصائيات معامل التحديد ( $R^2 = 0.999$ ) كان نموذج Freundlich هو الأنسب لوصف الامتصاص الحيوي عند التوازن. سلطت هذه الدراسة الضوء على إمكانية استخدام قشور البقان كامتزاز طبيعي قادر على استبدال الكربون للتخلص من الميثيلين الأزرق والأصفر التارترازين دفعة واحدة.

**الكلمات المفتاحية:** الإمتزاز والإمتصاص الحيوي، الميثيلين الأزرق، التارترازين الأصفر، قشرة البقان، التحسين، التصميم التجريبي، التقييم.

## Ressemé

Dans la présente étude a été investiguée la possibilité d'élimination par biosorption en système binaire sur la coquille de pan, de deux colorants, bleu de méthylène et jaune tartrazine. La biosorption a été modélisée et optimisés en utilisant le plan d'expérience « composite centré (CC) ». Selon le plan CC, il est possible que la biosorption du total des colorants soit modélisée par l'équation suivante :

$$R (\%) = 115,324 - 0,457 A - 0,821 B + 0,012 C - 32,419 D + 0,011 B^2 - 0,001C^2 - 0,043AB - 0,045AC + 0,001BC + 0,051BD.$$

L'optimisation par le plan CC a permis de maximiser la capacité d'élimination du colorant jusqu'à 99% en se référant aux valeurs optimales suivantes : 1,5 de pH, 50°C de température, 120 mg/L de concentration initiale en colorant et 1,5 g/L de dose en biosorbant.

La cinétique de biosorption des colorants a été parfaitement expliquée par le modèle pseudo 2ème ordre selon la statistique du coefficient de détermination ( $R^2=0,999$ ). Le modèle de Freundlich a été le mieux adéquat pour décrire la biosorption à l'équilibre. La présente étude a mis en évidence la possibilité la valorisation de la coquille de noix de pécan comme adsorbant naturel capable de substituer le charbon pour éliminer in batch le bleu de méthylène et le jaune tartrazine.

**Mots-clés :** adsorption, biosorption, bleu de méthylène, jaune tartrazine, coque de noix de pécan, optimisation, plan d'expérience, évaluation.

**Abstract :**

In the present study, the possibility of elimination by biosorption in a binary system on the pan shell of two dyes, methylene blue and tartrazine yellow, was investigated. Biosorption was modeled and optimized using the "centered composite (CC)" experimental design. According to the CC plan, it is possible that the biosorption of the total dyes is modeled by the following equation:

$$R (\%)=115.324 - 0.457 A - 0.821 B + 0.012 C - 32.419 D + 0.011 B^2 - 0.001C^2 -0.043AB -0.045AC + 0.001BC + 0.051BD.$$

The optimization by the CC plan made it possible to maximize the dye removal capacity up to 99% by referring to the following optimal values: 1.5 pH, 50°C temperature, 120 mg/L initial concentration in coloring and 1.5 g/L of dose in biosorbent.

The biosorption kinetics of the dyes were perfectly explained by the pseudo 2nd order model according to the statistic of the coefficient of determination ( $R^2=0.999$ ). The Freundlich model was the most adequate to describe biosorption at equilibrium. This study has highlighted the possibility of using pecan shells as a natural adsorbent capable of replacing carbon to eliminate methylene blue and tartrazine yellow in batch.

Keywords: adsorption, biosorption, methylene blue, tartrazine yellow, pecan shell, optimization, experimental design, evaluation.

## Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>14</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>15</b>
<b>CHAPITRE I.....</b>	<b>1</b>
<b>Généralités sur l'adsorption.....</b>	<b>1</b>
<b>I.1 Définition .....</b>	<b>3</b>
<b>I.2 Types d'adsorption .....</b>	<b>3</b>
<b>I.2.1 L'adsorption physique (physisorption) .....</b>	<b>3</b>
<b>I.2.2 Adsorption chimique (chimisorption) .....</b>	<b>4</b>
<b>I.3 Mécanismes d'adsorption .....</b>	<b>5</b>
<b>I.4 Description des mécanismes d'adsorption .....</b>	<b>5</b>
<b>I.5 Les Facteurs influençant l'adsorption .....</b>	<b>6</b>
<b>I.6 Équilibre d'adsorption sur un solide .....</b>	<b>8</b>
<b>1.6.1 Cinétique d'adsorption.....</b>	<b>8</b>
<b>I.7 Isotherme d'adsorption .....</b>	<b>8</b>
<b>I.7.1 Classification des isothermes d'adsorption.....</b>	<b>9</b>
<b>I.7.2 Modèles d'isothermes d'adsorption .....</b>	<b>10</b>
<b>I.8 La biosorption .....</b>	<b>12</b>
<b>1.9 Définition et origines des biosorbant.....</b>	<b>12</b>
<b>1.10 Types d'adsorbants.....</b>	<b>12</b>
<b>Chapitre II.....</b>	<b>15</b>
<b>Généralités sur les noix de pécan .....</b>	<b>15</b>
<b>II.1 Définition.....</b>	<b>14</b>
<b>II.2 Histoire des noix de pacane.....</b>	<b>15</b>
<b>II.3 Production mondiale .....</b>	<b>15</b>
<b>II.3.1 Exportations de noix de pécan .....</b>	<b>16</b>
<b>II.4 Les micronutriments contenus dans la noix de Pécan .....</b>	<b>17</b>
<b>II.5 La conservation optimale des noix de pacane.....</b>	<b>18</b>
<b>II.6 Les bienfaits de la pacane .....</b>	<b>18</b>
<b>CHAPITRE III .....</b>	<b>19</b>
<b>Généralités sur les colorants .....</b>	<b>19</b>

III.1 Définition d'un colorant .....	19
III.2 Historique d'un colorant .....	19
III.3 Utilisations des colorants .....	19
III.4 Classification des colorants .....	20
III.4.1 Les colorants naturels .....	20
III.5 Toxicité des colorants .....	21
<b>PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>22</b>
<b>Matériel et méthode .....</b>	<b>22</b>
1. Présentation et préparation de l'adsorbant.....	22
2.1 Le pH de point de charge nulle (pH pc) .....	24
2.2 Détermination de la teneur en eau de la CN.....	24
2.4 La microscopie électronique à balayage (MEB).....	25
2.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) .....	26
3. Présentation des l'adsorbats .....	27
3.1 Bleu de méthylène.....	27
3.2 jaune tartrazine .....	28
4. Préparation de la solution des colorants.....	29
5. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale .....	30
6. préparation de la courbe d'étalonnage de la coloration .....	30
7.élimination du JT et BM par biosorption en système binaire effectuée par le CN .....	30
7.1 Modélisation et optimisation par le plan d'expériences .....	31
7.2 Cinétique de la Biosorption du mélange de BM et JT dans les conditions optimales ....	33
7.3 Isothermes de la biosorption du mélange de BM et JT dans les conditions optimales ....	34
7.3.1. Détermination des isothermes.....	34
9. Analyses statistiques.....	36
<b>Résultats et discussions .....</b>	<b>37</b>
1. Caractérisation physicochimique de l'adsorbant.....	38
1.1 Teneur en cendres et en matières organiques.....	38
1.2 p H du point de la charge nulle (pHpcz) .....	38
1.3 Caractérisation du CN par microscope électronique à balayage (MEB) .....	39
1.4 Analyse par FT-IR.....	40
2. Modélisation et optimisation de l'adsorption .....	42
2.2 Analyses statistiques du plan CC .....	43
2.3 Optimisation par le plan de surface de réponse .....	47
3.1 Effet du temps sur la quantité du mélange bi-massique des colorants JT et BM éliminées .....	49

3.4 Isothermes de la biosorption.....	53
4. Modélisation des isothermes.....	54
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>55</b>
<b>Références bibliographique .....</b>	<b>58</b>

## Liste des figures

### Partie bibliographique

#### Chapitre I :Génialité sur l'adsorption

Figure I.1: Représentation graphique de la théorie de la double couche.....	4
Figure I.2: Mécanismes d'adsorption. ....	6
Figure I.3: Structure du volume poreux d'un bon adsorbant. ....	8
Figure I. 4: Les isothermes d'adsorption en phase liquide.....	9

#### ChapitreII :Généralités sur noix de pécan

Figure II.1: Carte des pays par production de noix .....	14
Figure II.2: noix de pécan.....	15
Figure II.3: Le produit de la récolte mondiale de noix de pecan.....	16
Figure II.4: Pourcentage des exportations et importations de noix de pécan dans le monde...	16
Figure II.5: les micronutriments contenus dans la noix de Pécan. ....	17

#### CHAPITREIII :Généralités sur les colorants

Figure III.1: Schéma Les colorants naturels.....	20
Figure III.2: Schéma Classification chimique de colorants.....	21

#### PARTIE EXPERIMENTALE:

##### Matériel et méthodes

Figure 1: noix de pacane .....	22
Figure 2: diagramme de préparation de l'adsorbant.....	23
Figure 3: Principe d'analyse dès La microscopie électronique à balayage (MEB).....	25
Figure 4: Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	26
Figure 5: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FT-IR.....	27
Figure 7: Bleu de méthylène on solution. ....	28
Figure 8: Structure de Blue de methylene .....	28
Figure 9 : jaune tatrazine en solution. ....	29
Figure 10: Structure de jaune de tartrazine. ....	29

## Résultats et discussions

<b>Figure 0 1:</b> pH de point de charge nulle de la CN.....	39
<b>Figure 0 2 :</b> micrographie de la coquille de pacené avant et après adsorption des colorants ( a : avant ; b : après adsorption du BM ; c : après adsorption du JT ; d : après adsorption du BM et JT en mélange ) .....	39
<b>Figure 0 3</b> Spectre IR-TF de la CN avant et après l'adsorption .....	41
<b>Figure 0 4 :</b> Variation de données résiduelles en fonction de celles observées (a , b ,c) .....	46
<b>Figure 0 5 :</b> Surface de réponse de l'élimination du JT et du BM dans le système binaire ....	47
<b>Figure 0 6 :</b> Effet du temps sur la biosorption du mélange bi-massique des colorants JT et BM par la CN dans les conditions optimales (T= 50°C ; pH= 1,5 ;D = 1,5 g de CN/L) .....	49

## **Liste de tableaux**

### **Partie bibliographique**

#### **Chapitre I :Généralité sur l'adsorption**

Tableau I.1: Distinction entre l'adsorption physique et chimique .....	5
Tableau I. 2: La plupart de ces modèles sont présentés ci-après on distingue .....	11

#### **Chapitre II :Généralités sur noix de pécan**

Table II.1: Valeurs nutritionnelles et caloriques de la noix de Pécan. ....	17
---	----

### **PARTIE EXPERIMENTALE:**

#### **Matériel et méthodes**

Tableau 1: Les facteurs optimisés dans le présent expérimental.....	31
Tableau 2: Matrice d'expérimentation avec valeur codées. ....	32

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

<b>CN</b>	coquilles de noix
<b>BM</b>	Bleu de méthylène
<b>JT</b>	jaune tartrazine
<b>G</b>	Gramme
<b>ml</b>	Millilitre
<b>pH</b>	Potentiel d'hydrogène
<b>UV</b>	Ultra-violet
<b>µm</b>	Micromètre
<b>°C</b>	degré Celsius
<b>MEB</b>	La microscopie électronique à balayage
<b>FT-IR</b>	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

# **Introduction**

## INTRODUCTION

Au cours des derniers siècles, l'homme a fait face à un défi : répondre à ses besoins sans cesse croissants, sans nuire à lui-même et à l'environnement à court ou à long terme. En effet, avec les progrès scientifiques et technologiques, l'industrie a évolué et pratiquement tout s'est accumulé, générant parfois des déchets toxiques et des sources de pollution qui posent un risque important pour la santé humaine et l'équilibre des écosystèmes.

L'eau qui symbolise la vie, qui est impliquée dans tout processus industriel, est souvent contaminée par des polluants inorganiques et organiques, tel que les colorants. L'eau doit être donc traitée avant d'être rejetée dans l'environnement naturel. Il s'agit notamment des pigments utilisés dans tous les domaines : industrie alimentaire, industrie du papier, industrie de la construction, industrie automobile, en particulier dans l'industrie textile.

Les colorants peuvent être éliminés par divers processus tels que la coagulation, le dépôt, la filtration sur les membranes, l'adsorption, etc.

L'élimination des colorants dans des solutions aqueuses peut être effectuée sur divers adsorbant, en particulier le charbon activé qui a fait l'objet de travaux considérables. Cependant, la demande croissante de matériaux à des prix préférentiels utilisés dans les procédés de transformation signifie que leur coût est de plus en plus élevé, ce qui justifie la recherche visant à préparer de nouveaux matériaux à des prix préférentiels plus économiques.

La coquille de noix est la partie externe du pecan ou noix et qui représente environ 60% du poids corporel total du fruit (calculé dans cette étude). La production mondiale de ces fruits est estimée à 155 , 962 t 2020 (nut) En Algérie, la disponibilité de ce produit est assurée particulièrement par son importation des pays producteurs ; selon les statistiques de l'année 2020 une quantité de 95,21 t était importée. La coquille de noix constitue donc une source importante de déchets agricoles et qui susceptible d'avoir une importance économique. Cette importance ne peut être traduite que par la valorisation du sous-produit, comme adsorbant naturel, par exemple, capable de remplacer le charbon actif dont l'obtention est très coûteuse.

Dans cette optique que s'inscrit ce travail qui porte essentiellement sur l'évaluation de la possibilité d'élimination, par adsorption, de deux colorants, le bleu de méthylène et le jaune tartrazine mis en mélange. La mise 'en mélange' des colorants nous rapproche plus de la réalité : les eaux usées sont un système complexe qui renferme différentes substances hétérogènes.

Il faut souligner que l'élimination du bleu de méthylène par biosorption a fait l'objet de nombreuses études dans lesquelles différents déchets organiques ont été employés (à titre d'exemple : (adsorption du violet de Méthyle par les coquille de noix ) (.lalia, 2021 ) et ( synthesis and charcterization of pecn nutshell –based adsorbent with high specfic area and high metylen blue adsorbtion capacity ) (Rudire, 2019) et (pecan nutshell activated hydrochar for methylene blue adsorption ) (2020) et Pour la biosorption du jaune tartrazine, la littérature fournit très peu d'études ( adsorbtion of tatrazin onton actived carbon baszd cola nuts shelle (equilibrium, 2021) et Methyl orange and tartrazine yellow adsorption on activated carbon prepared from boiler residue: Kinetics, isotherms, thermodynamics studies and material characterization (J. Torres-Pérez) .

# **Partie bibliographique**

# **CHAPITRE I :**

## **Génialités sur l'adsorption**

---

L'adsorption est un phénomène d'interface qui se produit entre les solides et les gaz ou entre les solides et les liquides. Les supports solides sont des adsorbants et les composés adsorbés sont appelés adsorbats. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à ce qu'un équilibre correspondant à la concentration de soluté à l'équilibre soit atteint. Par conséquent, la concentration de solutés adsorbés dépend de la concentration de soluté résiduel. Ce phénomène s'applique à toutes les surfaces, et nous essayons d'en tirer parti en utilisant des solides très poreux. En raison de la pertinence de notre travail, cette étude se limite à l'adsorption solide et liquide (Mounir, 2012).

## **I.1 Définition**

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les atomes d'un objet adhèrent à la surface d'une autre substance généralement solide. L'adsorption est définie comme l'augmentation de concentration ou de densité d'un composant d'un fluide (liquide ou gaz) à proximité d'une interface. Un solide qui adsorbe est appelé un adsorbant et un liquide qui adsorbe un adsorbat est appelé un adsorbant. L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui provoque un changement de concentration à l'interface de surface de deux phases non miscibles (Izzeddine, 2014).

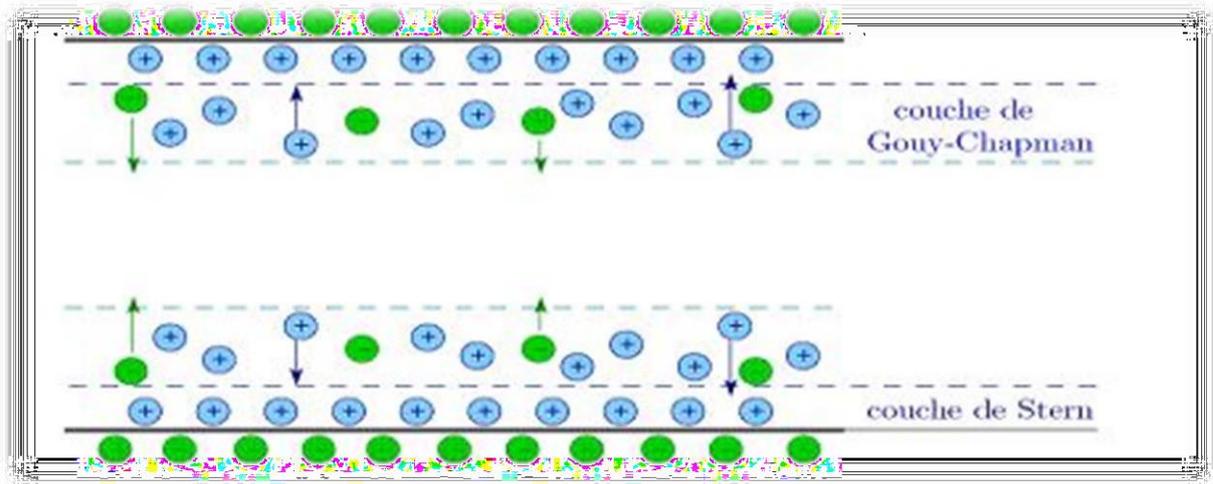
## **I.2 Types d'adsorption**

Selon les énergies de liaison mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

### **I.2.1 L'adsorption physique (physisorption) :**

La physisorption est basée sur l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée. Les énergies de liaison impliquées dans la physisorption sont relativement faibles et aucune liaison chimique ne se forme entre la surface et le soluté. Les cations et les anions sont spécifiquement ou non spécifiquement adsorbés sur les surfaces solides. Les ions interagissent soit dans la double couche diffuse, soit dans la couche postérieure (Sposito, 1989).

Le modèle bicouche est représentée schématiquement sur la figure I.1.



**Figure I.1:** Représentation graphique de la théorie de la double couche (Arris, 2008).

- **L'adsorption physique non spécifique**

L'adsorption non spécifique se produit lorsque des ions, appelés ions non pertinents, réagissent dans la couche de diffusion et agissent simplement comme des ions compensateurs de charge sans transférer leur propre charge. À la surface des particules solides. Dans ce cas, les ions sont retenus principalement par des forces électrostatiques (couplage de Coulomb). (Espiau, 1994).

- **L'adsorption physique spécifique**

L'adsorption spécifique signifie que les ions sont adsorbés avec une force différente du potentiel. Les ions participants sont couramment désignés par le terme "ions spécifiques". Ce type d'adsorption est parfois appelé adsorption spécifique de faible affinité pour le distinguer de l'adsorption spécifique de haute affinité (chimisorption). La physisorption spécifique se produit dans la couche dense de la double couche de Gouy-Stern, où les forces de Vander-Waals (énergies de l'ordre de 4-8 kJ/mol) dominent en raison de la grande surface de contact. (Yong R.N., 1992).

### 1.2.2 Adsorption chimique (chimisorption) :

Dans la chimisorption, des liaisons se forment entre les atomes de surface et les molécules d'adsorbat. L'énergie d'adsorption est d'environ 200 kJ/mol (environ 20 kJ/mol pour la physisorption). Il consiste en la formation de liaisons purement ioniques dans lesquelles des atomes ou des ions agissent comme donneurs ou accepteurs d'électrons. Ou une liaison covalente. (Bembnowska, 2003).

La comparaison entre ces deux types d'adsorption se fait en se basant sur plusieurs critères, regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau I.1:** Distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à Une monocouche

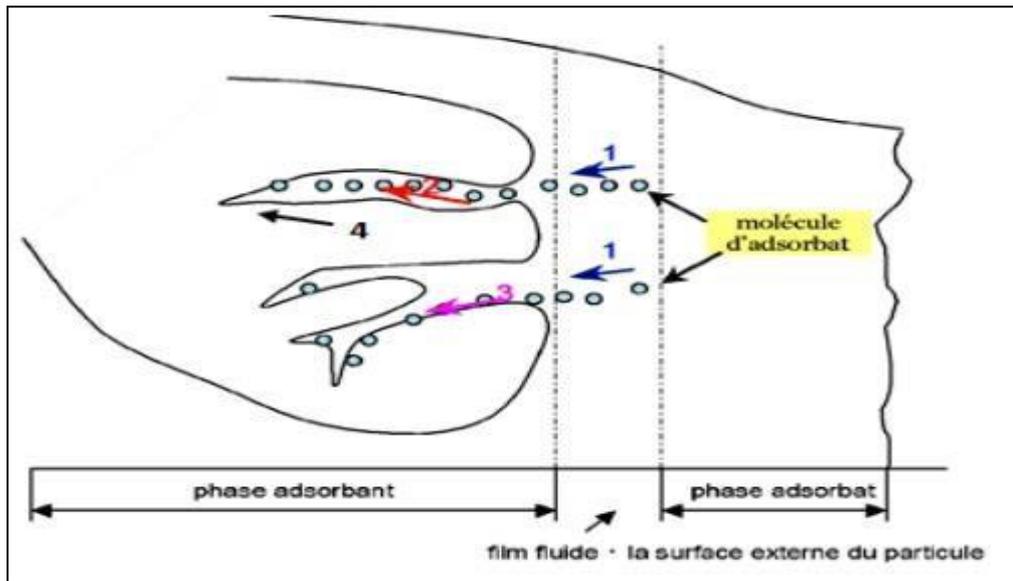
### 1.3 Mécanismes d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes qui se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire, aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons adsorbat/adsorbant sont de deux types :

- **Liaisons de fortes énergies (> 80 kJ. Mol-1)** : liaisons ioniques et échanges de ligands ;
- **Liaisons de faibles énergies (<80 kJ.mol-1)** : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, Interactions hydrophobes.

### 1.4 Description des mécanismes d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 2, représente un matériau(Adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules Organiques ou inorganique qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.



**Figure I.2:** Mécanismes d'adsorption.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- Diffusion de l'adsorbant de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains)
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface des grains)
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile. (Kharfallah, 2003)

## I.5 Les Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbant dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

### I.5.1 Surface spécifique :

Elle est définie comme étant la surface par unité de masse, exprimée en  $m^2/g$ , la quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbante. Pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible.

**I.5.2 Nature de l'adsorbant :**

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel, mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre. Par exemple, des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse, ou celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée) Constituent de bons adsorbants. (R.PAPIN.C, 2018)

**I.5.3 pH :**

L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau sont minimums, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre.

**I.5.4 Polarité :**

L'affinité de l'adsorbant polaire pour le solvant est plus élevée quand ce dernier est plus polaire que le solvant.

**I.5.5 Température :**

L'adsorption physique est généralement exothermique ; d'où les résultats sont meilleurs froid. La chimisorption est endothermique.

**I.5.6 Nature de l'adsorbat :**

D'après la règle de Lund-luis : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux Elle est adsorbée ». (I. Salam, 2005)

**I.5.7 Solubilité de l'adsorbat :**

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

**I.5.8 Structure moléculaire de l'adsorbat :**

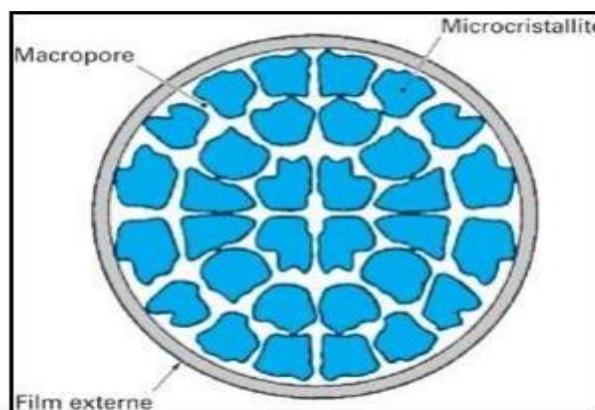
Plus la structure moléculaire des particules fixées est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules.

## I.6 Équilibre d'adsorption sur un solide

### 1.6.1 Cinétique d'adsorption :

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la Cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant :

- Une adsorption spécifique sur les parois des pores.
- Des interactions plus ou moins fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des Matériaux carbonés.
- La diffusion du polluant dans le volume poreux (figure I-3).



**Figure I.3:** Structure du volume poreux d'un bon adsorbant. (SEDIRA, 2013).

## I.7 Isotherme d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant  $q_e$  ou  $X/m$  et la concentration de soluté en solution  $C_e$ . On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution.

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation :

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} = \frac{X}{m} \quad (I.1)$$

Où :

$C_0$  : concentration initiale de soluté (mg/L)

$C_e$  : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

$Q_e$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

$X$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg)

$$X = (C_0 - C_e) \cdot V \quad (I.2)$$

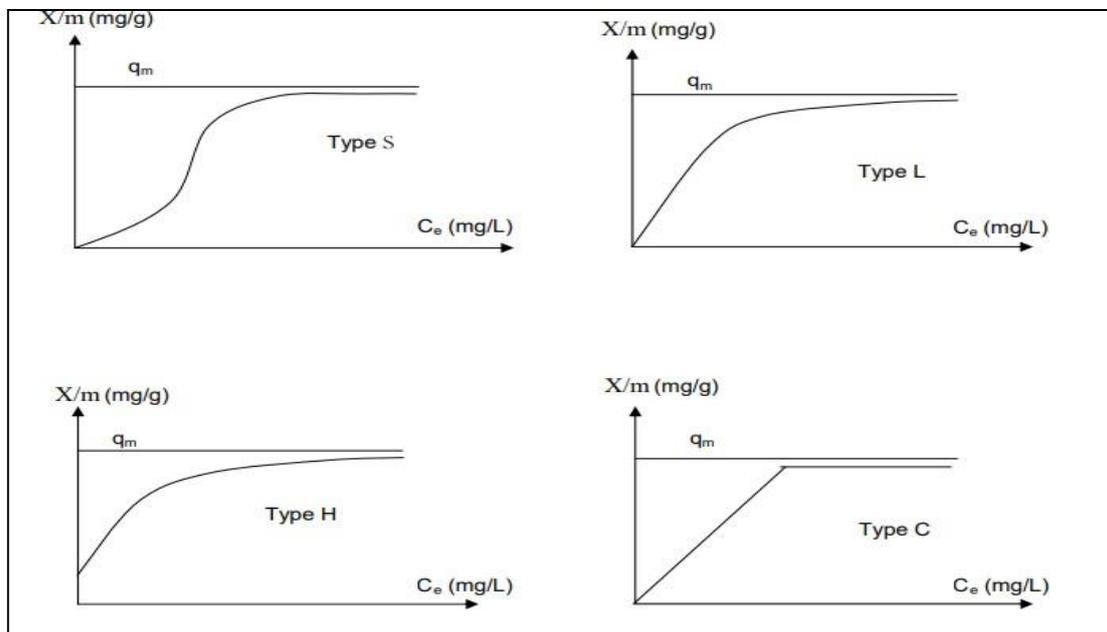
$m$  : masse d'adsorbant (g)

$V$  : volume de la solution (L)

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation.

### I.7.1 Classification des isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure I.4 présente cette classification :



**Figure I. 4:** Les isothermes d'adsorption en phase liquide. (SEDIRA, 2013).

#### A- Classe L :

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la

progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le Solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte Pour rendre négligeable les interactions latérales.

### **B - Classe S :**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée Vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (Adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont Adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe Fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte Avec le solvant.

### **C - Classe H :**

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

### **D- Classe C :**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la Solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (SEDIRA, 2013).

## **I.7.2 Modèles d'isothermes d'adsorption :**

De nombreux modèles théoriques mathématiques ont été développés pour décrire

l'allure de l'isothermes d'adsorption et mis en place pour quantifier la relation entre  $q_e$  et  $C_e$ . (Volesky, 2003).

**Tableau I. 2:** La plupart de ces modèles sont présentés ci-après on distingue.

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	Tracé
<b>Langmuir 1</b>	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e}$	$\frac{1}{q_e} - \frac{1}{q_m} \times \frac{1}{q_m K_1} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} VS \frac{1}{C_e}$
<b>Langmuir 2</b>	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = C_e \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times k_1}$	$\frac{C_e}{q_e} VS C_e$
<b>Langmuir 3</b>	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e}$	$q_e = \frac{1}{K} \times \frac{q_e}{C_e} + q_m$	$\frac{q_e}{C_e} VS q_e$
<b>Langmuir 4</b>	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e}$	$\frac{q_e}{C_e} - k_1 \times q_e + k_1$ * $q_m$	$\frac{q_e}{C_e} VS q_e$
<b>Langmuir 5</b>	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e}$	$\frac{1}{C_e} = k_1 \times q_m \frac{1}{q_e} - k_1$	$\frac{1}{C_e} VS \frac{1}{q_e}$
<b>Freundlich</b>	$q_e = k_f \times C_e^n$	$\ln q_e = \ln k_f + n \ln C_e$	$\ln q_e VS \ln C_e$
<b>ELOVICHE</b>	$\frac{q_e}{q_m} = \theta k_e \times C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)$	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(k_e q_m) - \frac{q_e}{q_m}$	$\ln \frac{q_e}{C_e} VS q_e$
<b>TEMKI</b>	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(k_t \times C_e)$	$q_e = BT \ln k_t + BT \ln C_e$	$q_e VS \ln C_e$

Avec :

$q_e$ : quantité de soluté absorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$q_m$ : capacité d'adsorption a la saturation (mg/g)

$C_e$  : concentration à l'équilibre en (mg/l)

$K_1$  : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (L/g)

$K_f$ : Constanta de Freundlich (L/g)

$n$  : intensité d'adsorption

$R$  : 8,314 J/mol \* K

$T$  : température absolue (K)

$\Delta Q$ : variation d'énergie d'adsorption (J /mol)

$K_t$  : constante de Temkin (L/mg)

Ce tracé permet de déterminer la pente  $BT = q_m RT / \Delta q$ , puis en introduisant une valeur

De  $q_m$  (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation

D'énergie d'adsorption  $\Delta Q$ . (Dogan, et al., 2003)

## **1.8 La biosorption**

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenu dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants.

## **1.9 Définition et origines des biosorbant**

Les biosorbant sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, formule brute générale  $C_x(H_2O)_y$ . Les polysaccharides désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, par rapport à leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses. Le lignane, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbant sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche.

## **1.10 Types d'adsorbants**

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle.

### **1.10.1 Charbons actifs :**

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs

centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaude présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m<sup>2</sup>/g.

Leur porosité leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus.

### **I.10.2 Adsorbants minéraux :**

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

#### **I.10.2.1 L'argile :**

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées, pour avoir de meilleures propriétés adsorbants.

#### **I.10.2.2 La zéolithe :**

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO<sub>4</sub> et AlO<sub>4</sub>, de formule globale (AlO<sub>2</sub>M, nSiO<sub>2</sub>) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbants. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m<sup>2</sup>/g mais, ils présentent une bonne sélectivité.

#### **I.10.2.3 L'alumine activée :**

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du tri hydroxyde d'aluminium Al(OH)<sub>3</sub> qui conduit à un produit de composition approximative Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5 H<sub>2</sub>O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements AL-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison Hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et Hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300 m<sup>2</sup>/g.

#### **I.10.2.4 Le gel de silice :**

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)<sub>4</sub> en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH

---

conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m<sup>2</sup>/g. (SEDIRA, 2013).

# **Chapitre II :**

## **Généralités sur les noix de pécan**

Fruit d'un arbre poussant abondamment aux États-Unis, la pacane faisait partie de l'alimentation amérindienne traditionnelle. Elle est toujours prisée aujourd'hui, particulièrement en tarte. Son contenu en protéines est relativement peu élevé en comparaison avec d'autres noix comme l'amande. La pacane fraîche est l'une des plus riches en matières grasses, mais son contenu est riche en matières grasses insaturées. Elle commence d'ailleurs à rancir au bout de quelques semaines.



**Figure II.1:** Carte des pays par production de noix.

## II.1 Définition

La noix de pécan, aussi appelée « pacane », est le fruit du pacanier, de son nom latin *CARYA ILLINOINENSIS*, un arbre de la même famille que le noyer commun, à savoir la famille des juglandacées. Originaire d'Amérique du Nord, le pacanier est un grand arbre, qui dépasse les 20 m de hauteur. Sa culture est plutôt développée outre-Atlantique, mais il peut pousser en France. L'Association française d'agroforesterie encourage la plantation de pacanier, et des initiatives ont déjà eu lieu dans le Sud-Ouest de la France ces dernières années, en particulier dans les Pyrénées-Orientales et le Lot-et-Garonne (RAY, 2023 ).



**Figure II.2:** Noix de pécan.

## II.2 Histoire des noix de pacane

Parmi les arbres donnant un fruit comestible, le pacanier est la plus importante espèce d'origine américaine. Il y a au moins 8 000 ans, les Amérindiens qui vivaient dans ce qui constitue l'actuel Texas consommaient déjà sa noix. Son aire de distribution s'étend du Midwest américain jusqu'au Mexique, où il pousse encore à l'état sauvage. Originaire des sols alluviaux du Mississippi et de ses tributaires, il a été dispersé par les humains, mais également par les corbeaux qui transportent la noix sur plusieurs kilomètres. Ces oiseaux auraient peut-être d'ailleurs contribué à sélectionner les variétés modernes à coque mince, du fait qu'ils choisissent de préférence ces noix, plus légères et plus faciles à ouvrir.

Introduit en Espagne au XVI<sup>e</sup> siècle par les conquérants, le pacanier s'est graduellement implanté dans plusieurs pays au climat tempéré. Il faudra toutefois attendre le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle avant que la greffe des pacaniers ne devienne chose courante. La production de ces arbres greffés est nettement plus homogène que celle des arbres issus de la semence. Toutefois, encore aujourd'hui, dans le sud des États-Unis et le nord du Mexique, on trouve nombre de vergers composés d'arbres ayant poussé spontanément et n'ayant fait l'objet d'aucune amélioration génétique résultant de la sélection de cultivars répondant à des critères spécifiques. Moins productifs que les versions modernes améliorées, ils font néanmoins l'objet de récoltes intensives par les populations locales. (Zubiria, 2021).

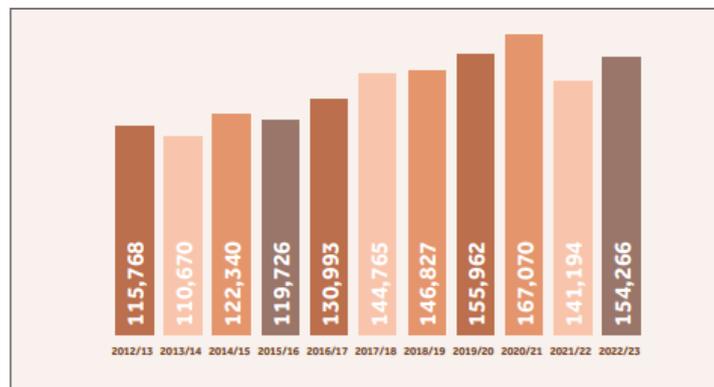
## II.3 Production mondiale

Les États-Unis sont le premier producteur mondial de noix de pécan. Bien que les chiffres exacts de la production mondiale de noix de pécan ne soient pas connus, on estime que les

États-Unis produisent 75 pour cent de la production mondiale totale, suivis du Mexique avec environ 20 pour cent (Johnson 1997). Une production mineure de noix de pécan a lieu dans des pays comme l'Australie, le Pérou et l'Afrique du Sud (Johnson)1997 ‘.

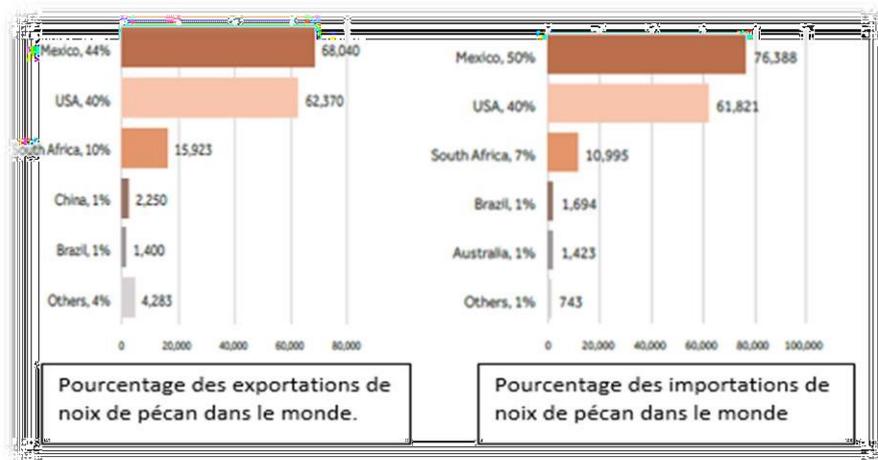
**II.3.1 Exportations de noix de pécan :**

Après une production record en 2020/2021 et une légère baisse en 2021/2022, la récolte mondiale de noix de pécan a rebondi en 2022/2023 pour atteindre un 154 266 tonnes métriques (base grains), soit 9% augmentation par rapport à l'année précédente. Le Mexique et les États-Unis ont continué à dominer le monde production en 2022/2023, représentant 44% et 40 % du total, respectivement. Sud L'Afrique arrive en troisième position avec 10%, tandis que petits producteurs comme la Chine (1%) et Le Brésil (1 %) continue d'augmenter progressivement leur sortie. (2022/2023).



**Figure II.3:** Le produit de la récolte mondiale de noix de pecan.

- Pourcentage des exportations et des importations de noix de pécan dans le monde :



**Figure II.4:** Pourcentage des exportations et importations de noix de pécan dans le monde.

**Table II.1:** Valeurs nutritionnelles et caloriques de la noix de Pécan.

Poids/volume	Pacanes déshydratées,	Pacanes rôties
	(En moitiés) 25 g/60 ml	(Dans l'huile) 28 g/60 ml
Calories	173	199
Protéines	2,3 g	2,6 g
Glucides	3,5 g	3,6 g
Lipides	18,1 g	21 g
saturés	1,6 g	2,0 g
mono insaturés	10,2 g	11,4 g
polyinsaturés	5,4 g	6,6 g
oméga-3	0,2 g	0,3 g
Cholestérol	0 mg	0 mg
Fibres alimentaires	2,4 g	2,7 g

#### II.4 Les micronutriments contenus dans la noix de Pécan

Parmi les nutriments contenus en bonne quantité dans la pacane, nous pouvons citer les suivants :



- Zinc
- Magnésium
- Cuivre
- Phosphore
- Fibres alimentaires
- Fer
- Vitamine B1

**Figure II.5:** les micronutriments contenus dans la noix de Pécan.

### II.5 La conservation optimale des noix de pacane

- Réfrigérateur : à cause de sa richesse en acides gras insaturés, la pacane rancit rapidement au contact de l'air. Il est donc préférable de garder les pacanes écalées au réfrigérateur dans des contenants hermétiques. Elles pourront alors se conserver près de 9 mois
- Congélateur : on peut les congeler dans des sacs à congélateur, auquel cas elles se conserveront 2 ans
- L'huile, quant à elle, devrait être gardée à l'obscurité et au frais, voire au réfrigérateur, afin de retarder son rancissement. (Zubira, 2021).

### II.6 Les bienfaits de la pacane

- La présence des acides gras mono-insaturés est un atout pour lutter contre le diabète : chez les patients diabétiques de type 2, les régimes contenant des quantités importantes de ces « bonnes graisses » ont un effet hypoglycémiant et réduisent l'hémoglobine glyquée (un indicateur de la glycémie) à long terme (schwingshacki, et al., 2012)
- Haute densité nutritionnelle
- Pouvoir antioxydant
- Favorise la satiété et le transit
- Excellente source de vitamines et minéraux
- Bonne source de protéines végétales.

# **CHAPITRE III :**

## **Généralités sur les colorants**

### III.1 Définition d'un colorant

Un colorant est un composé coloré avec une fraction chromophore et un groupe chimique qui lui permet d'interagir avec la fibre (le groupe "réactif") ou son milieu solvant (le groupe solubilisant ou dispersant). Par conséquent, les colorants sont solubles ou dispersibles dans les liquides (généralement l'eau). Celles-ci sont réalisées par différents types de liaisons (liaison covalente, ionique, hydrogène ou van der Waal) ou simplement par incorporation en masse dans des matières thermoplastiques (pigments colorés incorporés dans la fibre au cours du procédé) et ont la capacité d'adhérer aux matières textiles. Polymère est incorporé). (Florence DIEVAL, le 19 juil. 2022).

### III.2 Historique d'un colorant

Il y a plus de 4 000 ans, les colorants étaient utilisés pour colorer les œuvres d'art réalisées à l'époque. Très tôt, les colorants naturels ont été obtenus à partir d'extraits végétaux et animaux tels que les fruits, les mûres, les fleurs et les racines. L'un des premiers colorants utilisés était l'indigo. Une découverte majeure a été faite en 1856 lorsqu'un jeune chimiste anglais du nom de William Perkin a synthétisé le premier colorant. Le colorant qu'il a synthétisé est devenu célèbre sous le nom de "mauve". Aujourd'hui, plus de 5 000 colorants synthétiques ont été développés, menant à une industrie de plusieurs milliards de dollars. Les colorants synthétiques sont populaires en raison de leur durée de conservation plus longue et de leur plus grande brillance que les colorants naturels (Nadjette, 2009).

### III.3 Utilisations des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Pigments (industrie des matières plastiques)
- Encre, papier (imprimerie)
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire)
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment)
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques)
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- Carburants et huiles (industrie automobile etc....)
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport
- Colorants textiles à usage médical. etc. (SOUMIA, 2015/2016).

### III.4 Classification des colorants

Il existe deux grandes classes de colorants en l'occurrence les colorants naturels et les colorants synthétiques.

#### III.4.1 Les colorants naturels :

La majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès et la cochenille ou des mollusques comme la pourpre, ou bien encore dans les micro-organismes (Talbi, 06 /07/2019).

- **Des Exemples d'extraction du temps naturel :**



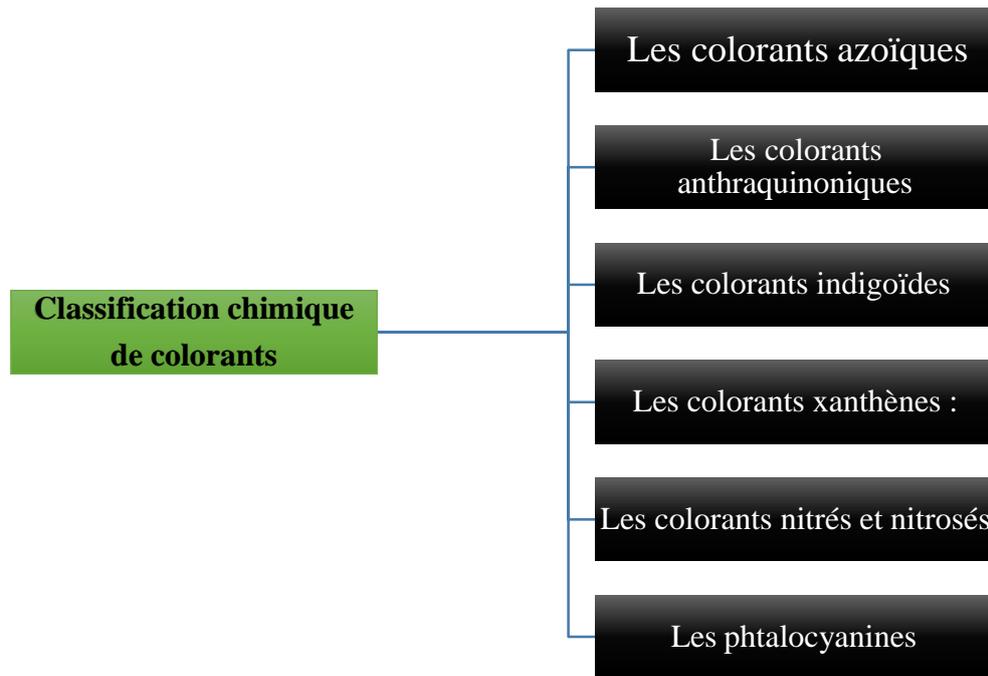
**Figure III.1:** Schéma Les colorants naturels.

#### III.4.2 Les colorants synthétiques :

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...).

##### a. Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore . (NAIDJA, 2010).



**Figure III.2:** Schéma Classification chimique de colorants (Rania, 2020).

### III.5 Toxicité des colorants

1. Les couleurs sont placées dans la plupart des aliments pour attirer l'attention, mais en réalité ces couleurs n'apportent rien de sain, au contraire, elles provoquent de nombreuses maladies comme le diabète, l'obésité, et des maladies graves comme le cancer, qui entraînent la mort ;
2. Pollution de l'environnement.

**PARTIE**  
**EXPERIMENTALE**

# **Matériel et méthode**

## 1. Présentation et préparation de l'adsorbant

Le matériel végétal utilisé dans cette étude est la coquille de noix. C'est la partie dure externe couvrant le fruit (partie comestible) et qui se jette lors la transformation des fruits. Ces derniers s'appellent aussi "Pecane".

Les noix de pecane, fruits du pecanier appartenant botaniquement à la famille des juglandacées et à l'espèce (*carya illinoensis*) ont été achetés dans le marché de Boumerdes le mois de Mars. Une quantité de 10 Kg de pécan a d'alors prélevée et conditionnée dans des sacs en plastiques pour 7 jours transporter au laboratoire (Figure 1).

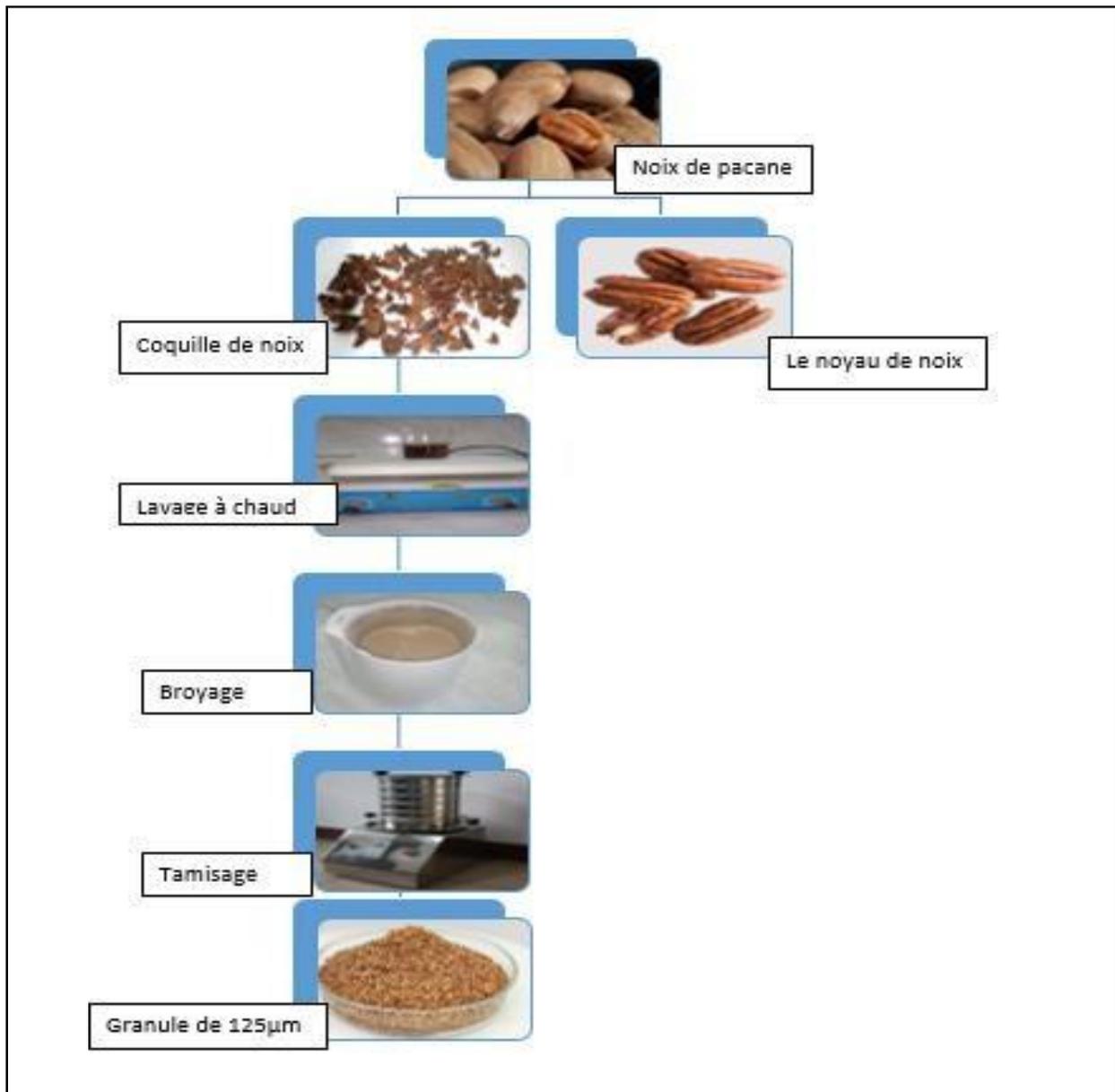


**Figure 1:** Noix de pacane.

Pour récupérer la coquille les pecans ont subi un triage pour débarrasser les fruits indésirables un des cortical manuel puis un broyage mécanique. La masse réduite a subi un tamisage au moyen d'une série de tamis dont la dimension varie de 45 à 800  $\mu\text{m}$ .

La granule dont la taille est de l'ordre de 125  $\mu\text{m}$  a été maintenue pour être testée comme adsorbant (Figure 2).

Avant le test d'adsorption la coquille en poudre a subi un lavage a chaude effet en plusieurs repris (Jusqu'à avoir une eau claire) puis un séchage dans une étuve réglée à 100 ° C.



**Figure 2:** Diagramme de préparation de l'adsorbant.

## 2. Caractérisation physicochimique de l'adsorbant

Plusieurs analyses physicochimiques ont été effectuées afin de caractériser notre adsorbant :

1. Le pH de point de charge nulle (PH<sub>pzc</sub>)
2. Détermination de la teneur en eau de la CN
3. Densité réelle densité apparente et porosité entre les granules de la poudre
4. Analyse La microscopie électronique à balayage (MEB)
5. Analyse spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

## 2.1 Le pH de point de charge nulle (pH<sub>pc</sub>)

Pour déterminer le pH<sub>pzc</sub> est dans chaque bécher un valeur 50ml de l'eau distillée et placé dont le pH de chacun (valeurs comprises entre 1 et 13) par addition de solution de NaOH ou HCl concentré. On ajoute ensuite à chaque bécher 0,1 g d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation N°02, à température ambiante, pendant 24h. en mesurant Chaque 30 min le pH et le pH final est alors déterminé.

On porte sur un graph pH = (pH), l'intersection de la courbe avec la droite y = x donne le pH de point de charge nulle PH<sub>pzc</sub> on le point isoélectrique de matériau.

## 2.2 Détermination de la teneur en eau de la CN

Il s'agit de la partie inorganique, amorphe, inerte et inutilisable présente dans l'échantillon. Sa détermination est basée sur l'élimination des matières organiques d'un échantillon par calcination à température défini durant un temps déterminé dans un four à moufle, jusqu'à l'obtention de cendres blanchâtres d'un poids constant.

### 2.2.1 Mode opératoire :

Introduire dans des creusets en porcelaine 2g d'échantillon broyé de CN et les placer dans une étuve réglée à  $550 \pm 0,5^\circ\text{C}$  pendant 4 heures. Après refroidissement dans un dessiccateur, peser l'ensemble et noter le poids, ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'un poids. Exprime en pourcentage du rapport de la masse du résidu obtenu après calcination a la messe initiale de l'échantillon la teneur en cendres (C<sub>n</sub>%) est calculée la formule suivant :

$$Cd\% = \frac{(Pi - P0) \times 100}{P} \quad (1)$$

**Ca**: les cendre en pourcentage.

**Pi** : masse (cendre – creuset) après l'étuvage (en g).

**P0** : masse de creuset vide (en g).

**P** : masse de prise d'essai (en g).

## 2.3 Détermination de la Densité apparente, la densité réelle et la porosité entre les granules de La poudre

Les densités apparente et réelle sont déterminées de la façon suivante : Une quantité de masse connue (m) de la coquille d'noix est placée soigneusement à l'aide d'un entonnoir dans une éprouvette graduée. Après avoir noté le volume apparent correspondant (V<sub>a</sub>), on procède à un tassement suffisant de la matière, et on note le volume après tassement c'est le volume réel (V<sub>r</sub>).

- La densité apparente est calculée selon l'expression suivante :

$$d_a = \frac{m}{V_a} \quad (2)$$

- Tandis que la densité réelle est calculée selon la formule suivante :

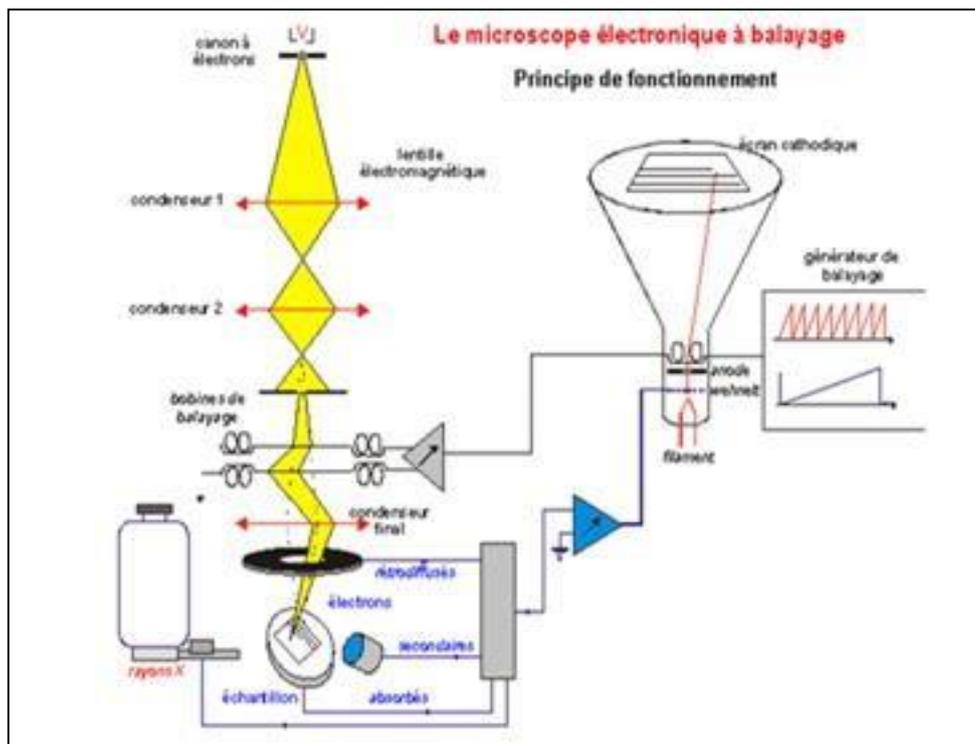
$$d_r = \frac{m}{V_r} \quad (3)$$

- L'indice de porosité (P) est déduit à partir des deux formules :

$$p\% = \frac{(\text{densité réelle} - \text{densité apparente}) \times 100}{\text{densité réelle}} \quad (4)$$

## 2.4 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le Quanta 650 est un microscope électronique (Figure 03) à balayage à émission de champ polyvalent qui fournit une imagerie haute résolution à vide poussé, à vide faible et également à vide étendu (SEM environnemental ou ESEM) pour la caractérisation de tous les types d'échantillons (conducteurs, non conducteurs et humides échantillons) et réaliser des expériences dynamiques in-situ. Ce microscope dispose d'une grande chambre avec la capacité d'analyser jusqu'à 16 échantillons en même temps et compatible avec des plaquettes de 8 pouces. (Hicham, 2017).



**Figure 3:** Principe d'analyse d'un microscope électronique à balayage (MEB) (Anon.s.d.).

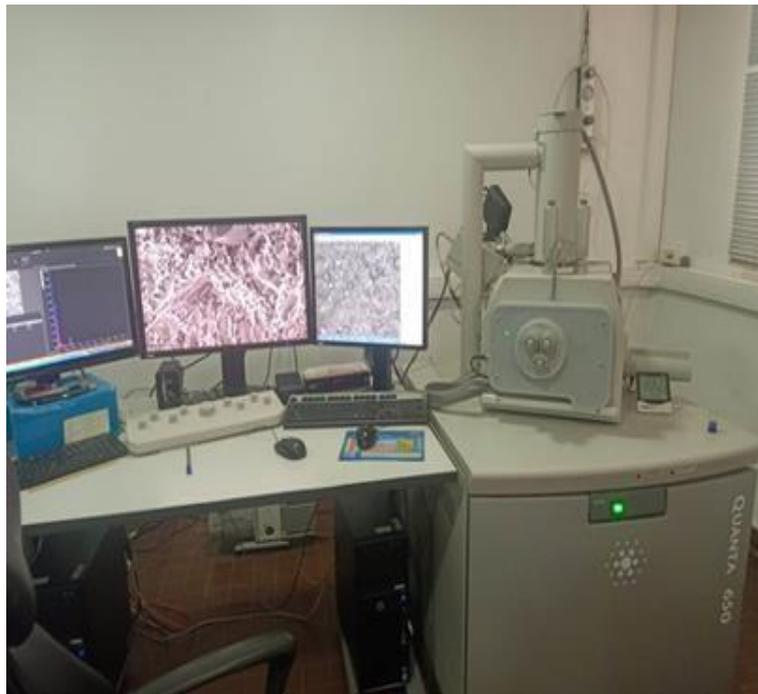
### 2.4.1 Mode opératoire :

L'analyse par MEB a été effectuée au moyen d'un microscope (figure 04) dont les caractéristiques techniques sont :

- 1) Tension : 200 V à 30 kV.
- 2) Courant de faisceau : jusqu'à 200 nA.

### 2.4.2 Résolution :

- 1) Mode vide poussé : 1,2 nm à 30 kV (SED) // 0,8 nm à 30 kV (STEM).
- 2) Mode vide faible (pressions de 10 Pa à 130 Pa) : 1,4 nm à 30 kV (SED).
- 3) Mode ESEM (pressions de 130 Pa à 2 600 Pa) : 1,4 nm à 30 kV.
- 4) Kit de porte-échantillons comprenant des supports transversaux, multi-stubs et STEM.
- 5) Décélération du faisceau pour améliorer les performances à faible kV.



**Figure 4:** Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).

### 2.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

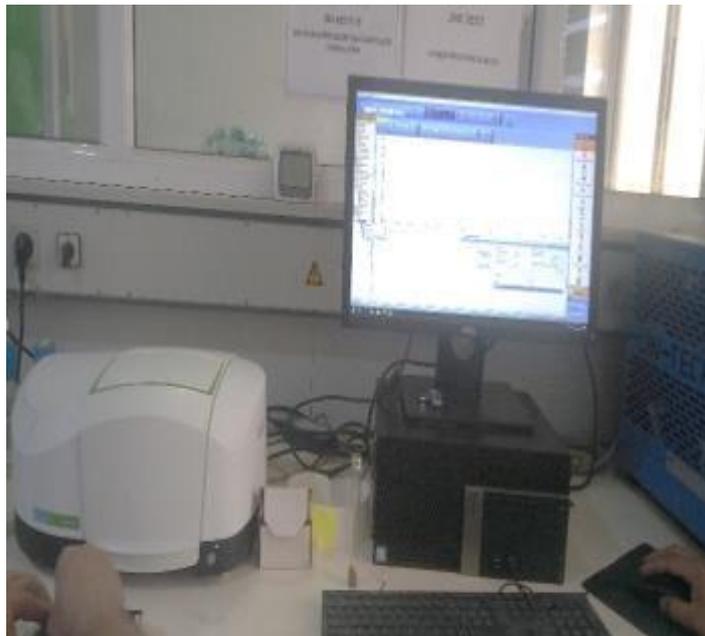
Les spectromètres FT-IR (Figure 05) ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. L'introduction de l'interféromètre de Michelson en spectroscopie IR a élargi considérablement les domaines d'application.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une technique de mesure qui utilise l'interaction de lumière IR avec les vibrations moléculaires et permet

L'acquisition de spectres infrarouges. Le signal mesuré est un interférogramme. Le spectre IR est calculé en utilisant la transformée de Fourier. (Laidia, 2016/2017).

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement 5 parties comme montré dans la Figure 05 :

- Une source lumineuse polychromatique, type GLOBAR.
- Un interféromètre, un dispositif permettant de moduler le signal et génère les interférences.
- Un compartiment échantillon.
- Un détecteur ou capteur photosensible.
- Un convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique (TALEB, 8 D2CEMBRE 2013).



**Figure 5:** Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FT-IR.

### 3. Présentation des adsorbats

La coloration du bleu de méthylène (BM) et jaune tartrazine (JT) a été utilisée dans cette étude comme adsorbat.

#### 3.1 Bleu de méthylène :

Le Bleu de méthylène un colorant cationiques est un composé organique dont la formule chimique est bis-(diméthylamino) - 3,7 phenazathionium chlorure. C'est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau(Figure 07) à l'état pur il se présente sous la forme d'une poudre vert

foncé on le trouve commercialement également sous forme d'un sel double avec le chlorure de zinc, de couleur brune (Nadjiba, 2011/2012) le comportement de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur les deux adsorbants a été étudié sur une large gamme de pH= 5-12.

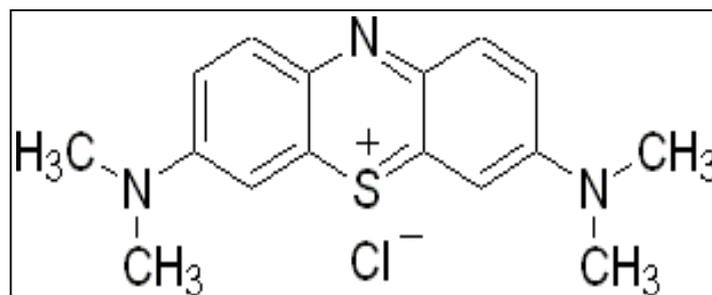


**Figure 6:** Bleu de méthylène en solution.

### 3.1.2 Propriétés physico-chimiques (Izzeddine, 2014)

- **Propriétés chimique :**

- Formule brute :  $C_{16}H_{18}ClN_3S$
- Autre dénomination : chlorure de 3,7-bis (DIMETHYLAMINO) Phenazathionium, Bleu *Basic 9*, chlorure de TETRAMETHYLTHIONINE
- PH = 5,9
- PKa = 3,8
- Spectre d'absorption :  $\lambda_{max} = 665 \text{ nm}$
- Structure : figure 08.



**Figure 7:** Structure de Blue de méthylène.

- **Propriétés physiques :**

- Masse molaire : 319,852 g/mol
- Point de fusion : 190°C.

### 3.2 jaune tartrazine

Jaune tartrazine JT est un colorant azoïque ( Fagoue 09) (Les pigments azoïques sont une famille de pigments organiques de synthèse ) (Jessica, 2003/2004) .

### 3.2.2 Propriétés physico-chimiques

- **Propriétés physiques :**

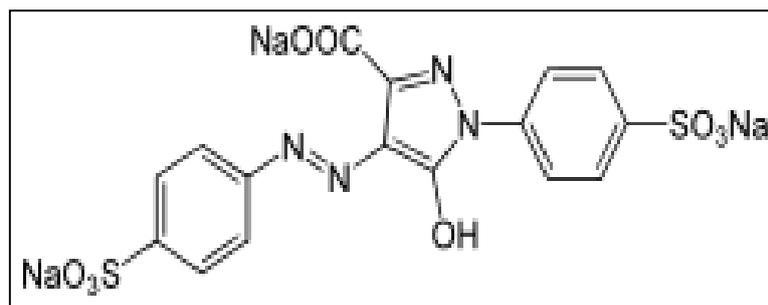
- Masse molaire = 534,36 mol<sup>-1</sup>
- Point de fusion : 350 °C
- T° ébullition 870 °C
- Masse volumique : 1,93 g/cm<sup>3</sup> (20 °C)
- Spectre d'absorption :  $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$  dans l'eau



**Figure 8 :** jaune tartrazine en solution.

- **Propriétés chimiques :**

- Formule brute : C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>9</sub>S<sub>2</sub>
- Autre dénomination : 5-hydroxy-1-(4-sulfonatophényl) -4- [(e)-(4-sulfonatophényl) diazenyl] -1 h -pyrazole-3-carboxylate de tri sodium (Ryma, 2019/2020),
- Structure : Figure 11.



**Figure 9:** Structure de jaune de tartrazine.

## 4. Préparation de la solution des colorants :

Les solutions aqueuses du mélange de BM et JT ont été préparées. Pour tous les essais de biosorption par la solution de la quantité nécessaire dans de l'eau distillée selon la concentration cherchée.

## 5. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

Avant d'établir la courbe d'étalonnage du mélange de BM et JT, par spectrophotométrie, la détermination de l'absorbance maximale caractéristique à cette longueur d'onde pour chaque colorant est nécessaire. Pour cela un balayage a été effectué automatiquement à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (T60 UV/Vis, PG INSTRUMENT) en faisant varier continuellement l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de la lumière dans la gamme optique étalant de 400 à 800 nm. Le balayage a été fait en utilisant une solution de 0.01mg/ml.

## 6. Préparation de la courbe d'étalonnage de la coloration

Afin de quantifier la concentration en mélange de BM et JT résiduelle après sa biosorption sur la CN une courbe d'étalonnage a été tracée initialement sur la base de la loi de Beer-Lambert. Pour cela, une série de solutions de BM dont la concentration varie de 0 à 5 mg/ml ont été préparées par dilution à partir d'une solution mère de 5 mg/L.

## 7. élimination du JT et BM par biosorption en système binaire effectuée par le CN

L'élimination du BM et JT par les CN dans une solution aqueuse a été étudiée par biosorption in batch. Mélangés équimassivement dans une solution aqueuse, l'élimination des colorants JT et BM sur la CN a été étudiée in batch en introduisant une quantité précise de la poudre de coquilles dans un bécher de 50 ml contenant le volume approprié de solution de mélange de BM et JT maintenu sous agitation continue et assurée par une plaque agitatrice chauffante durant 24 heures. Les essais de biosorption ont été réalisés dans des conditions variables de pH de solution, de concentration en BM et JT, de dose en CN et de température. L'ajustement du pH selon le cas a été fait par l'acide HCl concentré ou par la base NaOH (1 N). La quantité de BM et JT éliminée ( $q$ ) a été calculée par la relation suivante :

$$q = \frac{(c_i - c_f) \times V}{m} \quad (6)$$

Où :

$C_i$  : concentration initiale en BM et JT (mg / l).

$C_f$  : concentration finale (mg/l).

$V$  : volume de la solution (l).

$M$  : dose de la CN (g).

## 7.1 Modélisation et optimisation par le plan d'expériences

Dans cette étude, l'optimisation consiste en la détermination des conditions optimales dans lesquelles la quantité de biosorption est maximale. C'est pour cela et dans une première lie la Biosorption a subi une étude d'optimisation au moyen de la méthodologie d'expériences.

### 7.1.1 Choix du plan

Pour modéliser et optimiser la biosorption d'un des colorants BM et JT mélanges équimassique nous avons opté pour les surfaces de réponse) (RSD) dans lequel le plan "Composite centre"(CC) a été choisi.

### 7.1.2 Facteurs de la Biosorption

Quatre facteurs ont été tenus en compte la température, le pH de solution, la durée de contact, la dose en biosorbant et la concentration initiale en colorants en mélange.

**Tableau 1:** Les facteurs optimisés dans le présent expérimental.

Paramètres	Niveaux				
	-a	-1	0	+1	+a
Température (°C)	20	30	40	50	60
Dosa g de CN/L	0,5	1	1,5	2	2,5
Concentration (initiale du mélange (mg/g) Equi massique de JT et BM)	40	80	120	160	200
pH	6	8	10	12	14

Avec : a : Point d'expérience en dehors du domaine d'essais.

### 7.1.3 Construction de la matrice d'essais :

La construction de la matrice d'essais a été proposée par le logiciel Mini tab 16 (Tableau 2). Etant fonction du nombre de facteurs, le nombre d'essais ainsi nécessitant d'être réalisé a été 30 essais et qui ont été répartis comme suit : Points du cube : 16. Centres du cube :4. Axes : 8. Centres en axial : 2

**Tableau 2:**Matrice d'expérimentation avec valeur codées.

Nombre d'essai	pH	Température (°C)	Concentration	Dose (g)
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	1
3	1	1	1	1
4	-1	1	-1	1
5	-1	1	1	1
6	-1	1	1	-1
7	1	-1	1	1
8	0	0	0	0
9	1	1	1	-1
10	1	1	-1	-1
11	1	1	-1	1
12	0	0	0	0
13	1	-1	1	-1
14	1	-1	-1	-1
15	0	0	0	0
16	-1	-1	1	1
17	-1	-1	-1	1
18	-1	1	-1	-1
19	-1	-1	1	-1
20	0	0	0	0
21	0	+a	0	0
22	0	0	+a	0
23	0	0	0	0
24	0	0	0	-a
25	0	-a	0	0
26	+a	0	0	0
27	0	0	0	0
28	0	0	0	+a
29	-a	0	0	0
30	0	0	-a	0

#### 7.1.4 Modélisation de la biosorption :

La modélisation des résultats de la matrice est effectuée par le Logiciel. L'adéquation du modèle proposé est vérifiée par la statistique du coefficient de détermination (R<sup>2</sup>).

#### 7.1.5 Analyses du plan d'expériences

Mini tab 16 a été utilisé pour analyser les résultats du plan d'expériences, modéliser et optimiser la biosorption.

### 7.2 Cinétique de la Biosorption du mélange de BM et JT dans les conditions optimales

#### 7.2.1 Détermination de la cinétique :

Dans les conditions optimales, l'étude de la cinétique de biosorption a été réalisée par l'introduction de 1,5 g de coquilles dans un bécher contenant 50 ml de solution de mélange (BM et JT) dont la concentration est de 120 mg/L et le pH est 1,5. L'expérience est maintenue sous agitation (même vitesse que précédemment) continue à 50 °C. La quantité du BM ou du JT éliminée ( $q_t$ , mg/g) a été calculée suivant des intervalles régulières de temps fixées préalablement et variant de 0 min jusqu'à 1440 min selon la relation suivante :

$$q_t = \frac{(c_i - c_t) \times v}{m} \quad (7)$$

Où :

$C_i$  : concentration initialement coloration (mg/g) à  $t_0$

$C_t$  : concentration initiale en coloration (mg/g) à  $t_1$

$V$  : volume de la solution (L)

$m$  : Masse de l'adsorbant (g)

Le temps correspondra à la quantité d'équilibre biosorbant/biosorbant est la durée nécessaire pour que la biosorption atteigne son maximum (ou son équilibre). Elle a été déterminée afin d'être tenu en compte lors de la détermination des isothermes.

#### 7.2.2. Modélisation de la cinétique :

Pour modéliser la cinétique de biosorption des deux colorants, deux modèles les plus fréquemment utilisés dans la littérature, ont été sélectionnés :

➤ **Modèle de pseudo-premier ordre** (Nadir, 2018) :

Son équation linéaire est de la forme suivante :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_t - k_1.t \quad (8)$$

Où :

$q_t$ : quantité de soluté adsorbé au temps  $t$  en (mg/g) ;

$q_e$ : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre en (mg/g) ;

$K_1$  : constante cinétique (ml/min).

➤ **Modèle pseudo-deuxième ordre** (Mckay, 1999) :

Pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée.

Le modèle pseudo- second ordre suit l'équation linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2} = \frac{1}{q_e^2} \quad (9)$$

Avec :

$q_t$ : la quantité de soluté adsorbé au temps  $t$  en (mg/g) ;

$q_e$ : la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre en (mg/g) ;

$K_2$ : une constante cinétique (g/mg min).

### 7.2.3. Vérification de l'adéquation des modèles :

L'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux de la cinétique a été vérifiée statistiquement, dans un premier temps par le calcul du coefficient de détermination ( $R^2$ ) donnée par Excel (2010), puis par l'erreur relative RMSE calculée selon la relation suivante :

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (q_{exp} - q_{cal})^2} \quad (10)$$

Avec :

$q$  : quantité de BM et JT adsorbé (mg/g) .

$n$  : nombre des essais .

$p$  : nombre des paramètres .

## 7.3 Isothermes de la biosorption du mélange de BM et JT dans les conditions optimales

### 7.3.1. Détermination des isothermes :

Les isothermes de biosorption ont été déterminées dans les conditions optimales selon le même protocole suivi pour la détermination de la cinétique (paragraphe 9.2.1). Le temps de de contact était le temps d'équilibre déterminée dans cette partie d'étude.

### 7.3.2. Modélisation des isothermes :

Les modèles de Langmuir et celui de Freundlich ont été testé pour modéliser l'isotherme de Biosorption du mélange de BM et JT par les coquilles d'noix.

➤ **Modèles de Langmuir** (Langmuir, 1918) :

La linéarité de l'équation est :

$$\frac{C_e}{q_m} = \left(\frac{1}{q_m}\right) \times C_e + \frac{1}{C_e} + \frac{1}{-(kl \cdot q_m)} \quad (11)$$

Avec :

$C_e$  : Concentration du substrat en adsorbé à l'équilibre (mg/L) ;

$q_m$  : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche ;

$K_l$  : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (L/g).

➤ **Modèle de Freundlich** (O. Ferrandon, 1995) :

La linéarité de l'équation est :

$$\ln q = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln c \quad (12)$$

Avec :

$q_m$  : Est la quantité de soluté adsorbé par unité de poids de CN (mg/g) ;

$C_e$  : la concentration à l'équilibre de soluté dans la solution globale (mg/L) ;

$K_f$  : constante indicative de la capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg/g) ;

$1/n$  : constante indique l'intensité de l'adsorption.

➤ **Modèle linéaire :**

$$Q_l = a \cdot C_e \quad (12)$$

**a** : pente de droite linéaire donné par le logiciel.

### 8. Vérification de l'adéquation

les paramètres statistiques utilisées précédemment (paragraphe 7-2-3) sont également employés pour vérifier l'adéquation des modèles aux isothermes expérimentaux.

## 9. Analyses statistiques

Etant la moyenne d'au moins trois reprises d'essai, les résultats d'analyses physicochimiques du biosorbant ont été calculés par Excel 2010. Les calculs de la modélisation de la cinétique ainsi que des isothermes ont été également effectués par ce logiciel.

# **Résultats et discussions**

## 1. Caractérisation physicochimique de l'adsorbant

Le Tableau 1 regroupe quelques propriétés physicochimiques de notre adsorbant.

**Tableau 0 1** : Quelques propriétés physicochimiques de la coquille de noix

PARAMETRE	MOYENNE	ECARTYPE
Densité réel <sup>5</sup> (g /ml)	0,550	0,004
Densité apparente( g/ml)	0,359	0,005
Porosité( %)	35,17	0,18
Teneur cendres g/100g de poudre	8,53	0,238
Teneur en matières organiques g/100g de poudre	91,47	0,238

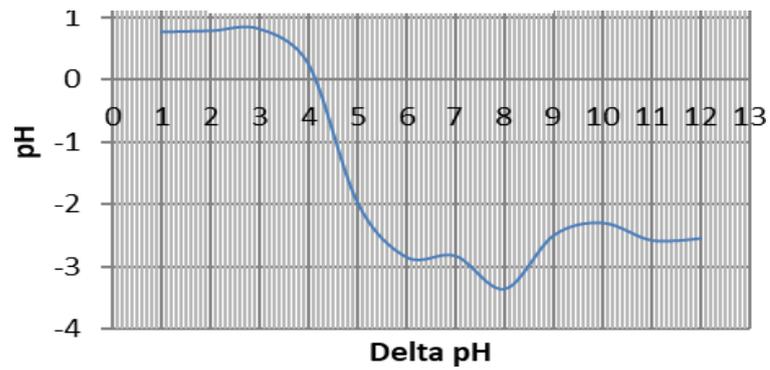
### 1.1 Teneur en cendres et en matières organiques :

La CN analysée est caractérisée par un taux de cendres de 8,53% .et par conséquent une quantité en matières organiques assez de 91,47%. Rappelons que ces dernières constituent la fraction primordiale dans les adsorbants naturels du fait qu'elles renferment les éléments chimiques responsables de l'adsorption : la coquille de noix est matière organique composé essentiellement, des fibres telles que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Ces constituants majeurs des enveloppes des noix sont connus par leur complexité structurale de point de vue chimique marquée par une grande variabilité d'éléments chimiques et qui marquée dont les groupements fonctionnels.

### 1.2 p H du point de la charge nulle (pH<sub>pcz</sub>) :

La Figure1 indique que la courbe  $pH_i = f(pH_f)$  se coupe avec la ligne au point de  $Ph=4,14$ . Ce qui explique que notre adsorbant se caractérise par un pH<sub>pcz</sub> 4,14. De ce fait, notre matériel végétal a une charge totale positive dans la zone où le pH est inférieur à 4,14 et il a une tendance de capter les éléments anioniques, par contre il est chargé négativement quand le pH du milieu est supérieur à 4,14.

En tenant compte de la structure des colorants testée, le BM élément cationique sera mieux absorbé quand le milieu a un pH supérieur à 4, 14, tandis que le JT élément anionique, sera favorablement absorbé dans un milieu dont le pH est inférieur à 4,14.

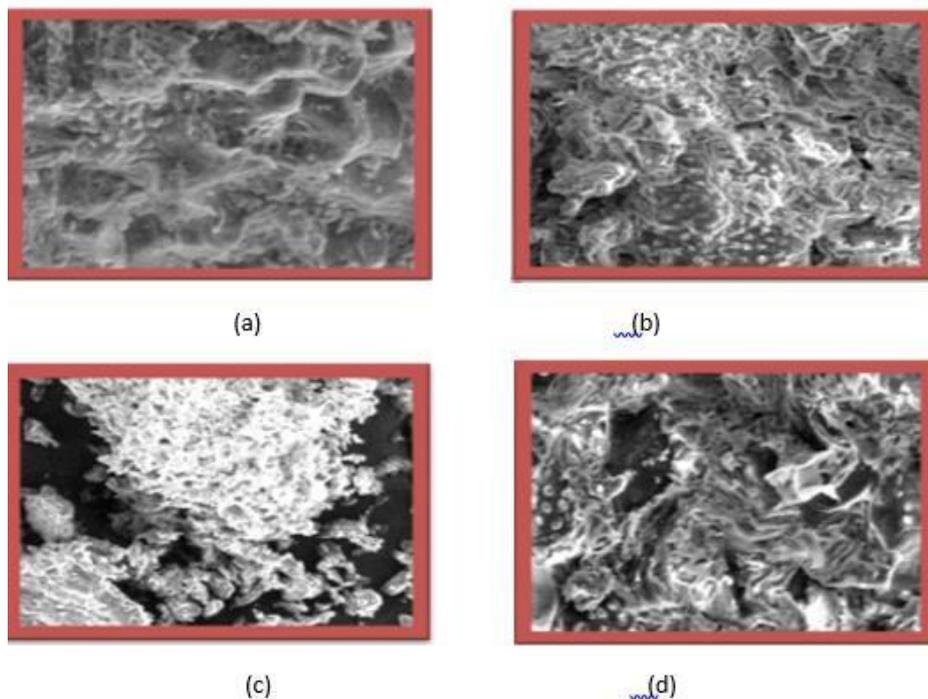


**Figure 0 1:** pH de point de charge nulle de la CN.

### 1.3 Caractérisation du CN par microscope électronique à balayage (MEB) :

L'examen par MEB a pour but d'illustrer la porosité, susceptible d'être présente au sein de l'adsorbant mais également permet de mettre en évidence la présence des adsorbats fixés sur la surface des adsorbants.

D'après ces photographies on peut voir la différence entre les pores et la structure de la CN avant et après adsorption.



**Figure 0 2 :** micrographie de la CN avant et après adsorptions des colorants ( a : avant ; b : après adsorption du BM ; c : après adsorption du JT ; d : après adsorption du BM et JT en mélange ).

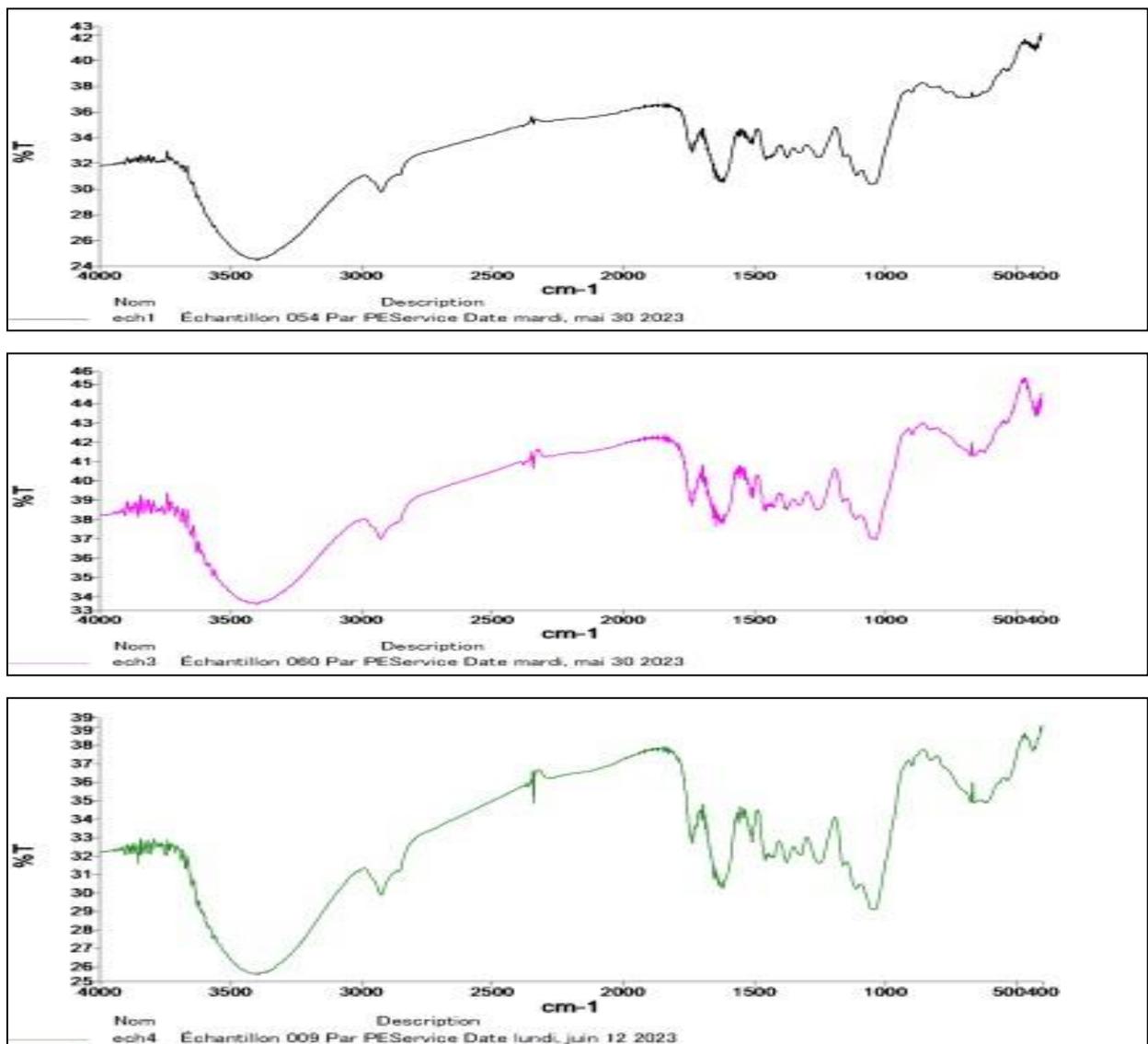
Il est facile de constater, sur la Figure 2, que la coquille de noix constitue une matière naturellement poreuse. Il est éventuellement possible qu'elle ait des aptitudes de biosorption naturel sans recours à aucune activation.

Nous pouvons également constater, sur la surface des particules, la présence d'excroissances, de cavités ou d'ornementations qui caractérisent les différents matériaux.

La porosité permet d'augmenter la surface spécifique de la coquille de noix et en conséquence le nombre de sites actifs sur lesquels peuvent se fixer éventuellement les molécules du BM, JT et de total moyen à éliminer.

#### 1.4 Analyse par FT-IR

Les spectres TF-IR avant et après adsorption des colorants sont illustrés par la Figure 6



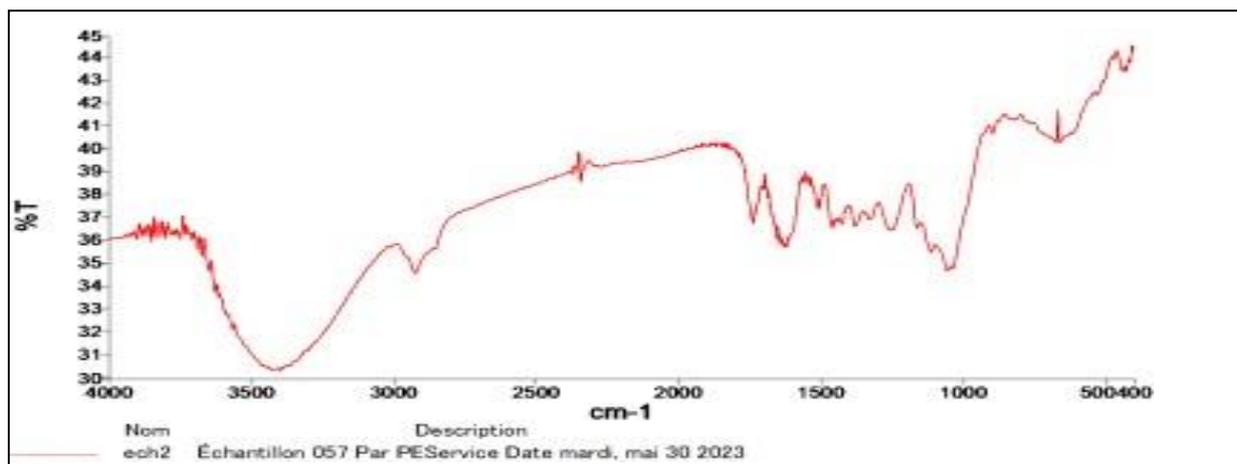


Figure 0 3 Spectre IR-TF de la CN avant et après l'adsorption

Le Tableau 2 : regroupe les groupements fonctionnels de la coquille de noix avant et après la biosorption.

Longueur d'onde (Cm-1)				Groupement fonctionnel
Avant biosorption	Après biosorption			
	Blue de méthylène	Jeune tartrazine	Mélanger	
3400	3434	3400	3434	N-H amine
2927	2928	2928	2928	C <sub>tet</sub> -H
1737	1742	1737	1737	C=O (anhydride)
1626	1633	1620	1626	C=C
1509	–	1509	1509	C=C (stretching)
1455	1428	1459	1460	C-O
–	1264	1248	–	C-N (stretching)
1051	1036	1036	–	C-C alcane
721	673	660	674	C-Br (bromoalcane)
807	–	–	–	C-Cl (chloroalcane)

L'analyse par FT-IR permet d'identifier les groupements fonctionnels susceptibles d'être présents à la surface d'un adsorbant. Le Tableau 2 rassemble les différents groupes déterminés avant et après biosorption et qui peuvent être des sites potentiels pour l'adsorption de molécules de l'adsorbat.

## 2. Modélisation et optimisation de l'adsorption

Obtenue suivant la matrice d'essais, la capacité de décoloration (R, %) par biosorption en système binaire est présentée dans le Tableau 3 :

**Tableau 3** : Résultats de l'optimisation de l'élimination des deux colorants dans le système binaire

Essai	pH	T ( C°)	C <sub>0</sub> ( mg/L)	D ( g/L)	Rendement : %		
					JT	BM	Total moyen
1	3,5	30	80	1	72,278	82,342	77,31
2	8,5	30	80	2	71,414	85,113	78,263
3	8,5	50	160	2	77,679	74,596	76,137
4	3,4	50	80	2	57,817	77,951	67,884
5	3,5	50	160	2	91,651	84,251	87,951
6	3,5	50	160	1	88,953	74,128	81,541
7	8,5	30	160	2	82,512	75,089	78,8
8	6	40	120	1,5	68,673	76,129	72,401
9	8,5	50	160	1	73,046	68,103	70,574
10	8,5	50	80	1	72,584	96,035	84,309
11	8,5	50	80	2	62,195	86,552	74,374
12	6	40	120	1,5	67,738	76,781	72,259
13	8,5	30	160	1	78,478	72,383	75,431
14	8,5	30	80	1	82,787	94,583	88,685
15	6	40	120	1,5	68,738	76,781	72,759
16	3,5	30	160	2	87,158	85,77	86,464
17	3,5	30	80	2	58,6	76,755	67,677
18	3,5	50	80	1	70,289	83,048	76,669
19	3,5	30	160	1	85,298	76,392	80,845
20	6	40	120	1,5	68,738	76,781	72,759
21	6	60	120	1,5	73,53	77,539	75,534
22	6	40	200	1,5	82,283	68,966	75,624
23	6	40	120	1,5	71,798	74,39	73,094
24	6	40	120	2,5	72,479	72,985	72,732
25	6	20	120	1,5	79,081	78,746	78,913
26	11	50	120	1,5	82,454	93,077	82787,765
27	6	40	120	1,5	70,983	75,094	73,038
28	6	40	120	0,5	81,124	74,821	77,973
29	1	40	120	1,5	90,149	88,938	89,544
30	3,5	30	80	1	74,199	81,122	77,661

ou :

T : Température (°C)

D : Dosa g de CN/L

C<sub>0</sub>: Concentration (initiale du mélange (mg/g) Équi-massique de JT et BM)

Ce Tableau indique clairement l'influence de la variation des facteurs sur la capacité de biosorption du colorant de ce fait, le rendement de décoloration varie :

- Pour le BM, R varie de 68,103%(essai9) à 96.035% (essai 10)
- Pour le JT, R varie de 57.817 %(essai 4) à 91.651% (essai 5)
- Pour le total moyen, R varie de 67.677% (essai 17) à 89.544% (essai 29)

## 2.2 Analyses statistiques du plan CC

Rappelons que l'analyse du plan CC a été effectuée par le logiciel Mini tab 16 qui donne le calcul des effets des différents facteurs sur le rendement ainsi que les statistiques de l'ANOVA. Dans le Tableau 4 sont présentés les effets estimés pour le rendement d'élimination des colorants.

**Tableau 4.** Effets estimés pour e rendement de décoloration (R : %)

Terme	Estimation		
	BM	JT	Total moyen
pH	0,406	0.310	0.184
T (Température, °C )	0,129	0.098	0.058
Ci (Concentration initiale mg/L)	0,033	0.0257	0.015
D	2,323	1.774	1.053
pH*pH	0,021	0.016	0.009
T*T	0,001	0.0009	0.0005
Ci*Ci	0	0.00008	0.00005
D*D	0,514	0.3956	0.233
pH*T	0,006	0.0047	0.002
pH*Ci	0,001	0.0012	0.00073
pH*D	0,129	0.0986	0.058
T*Ci	0,032	0.0003	0.00018
T*D	0	0.3105	0.0146
Ci*D	0,008	0.0985	0.0036

Selon le Tableau de l'ANOVA (Tableau 4), 7 effets ont des probabilités inférieures à 0,05 ce qui indique qu'ils sont significativement différents de zéro au niveau de confiance de 95,0%.

**Tableau 5.** Analyse de la variance pour le rendement d'élimination des colorants

	Source	DDL	La Somme des carrés	Moyenne quadratique	Rapport F	Proba
<b>BM</b>	pH	1	12,42	0,088	0,2	0,659
	T	1	0,53	4,231	9,74	0,008
	Ci	1	427,62	4,252	9,79	0,007
	D	1	0,42	15,974	36,76	0
	Square	4	426,27	100,941	232,3	0
	pH*pH	1	404,85	364,865	839,68	0
	T*T	1	14,82	11,506	26,48	0
	Ci*Ci	1	2,25	4,152	9,56	0,008
	D*D	1	4,35	4,299	9,89	0,007
	Interaction	6	585,41	97,569	224,54	0
	pH*T	1	0,03	0,033	0,08	0,787
	pH*Ci	1	336,65	346,729	797,94	0
	pH*D	1	17,99	22,657	52,14	0
	T*Ci	1	7,91	11,71	26,95	0
	T*D	1	3	1,393	3,21	0,095
Ci *D	1	219,84	219,844	505,94	0,000	
<b>JT</b>	pH	1	20,21	1,4	1,399	5,52
	T	1	23,40	38,85	38,849	153,36
	Ci	1	827,10	6,52	6,516	25,72
	D	1	114,31	207,28	207,283	818,28
	Square	4	490,33	566,30	141,574	558,89
	pH*pH	1	379,65	510,58	510,584	2015,61
	T*T	1	35,31	35,11	53,109	209,66
	Ci*ci	1	4,40	6,31	6,313	24,92
	D*D	1	70,97	64,66	64,660	255,26
	interaction	6	674,77	674,77	112,462	443,96
	pH*T	1	80,92	87,82	87,820	346,68
	pH*CI	1	300,82	332,65	332,649	1313,19
	pH*D	1	10,37	5,25	5,246	20,71
	T*CI	1	34,51	27,35	27354	107,98
	T*D	1	2,19	0,81	0,808	3,19
Ci*D	1	245,96	245,96	245,964	970,98	
<b>Totale moyen</b>	pH	1	0,24	0,55	0,548	6,13
	T	1	4,22	17,18	17,18	192,47
	Ci	1	16,32	0,06	0,06	0,67
	D	1	32,15	84,59	84,587	947,59
	Square	4	426,25	452,6	113,151	1267,59
	pH*pH	1	392,15	434,67	434,671	4869,46
	T*T	1	23,97	28,51	28,514	319,43
	Ci*Ci	1	0,09	0,06	0,056	0,63
	D*D	1	10,05	8,9	8,904	99,75
	Interaction	6	577,37	577,37	96,228	1078,01

	pH*T	1	20,97	21,11	21,112	236,51
	pH*Ci	1	318,49	339,65	339,654	3805,03
	pH*D	1	0,26	1,52	1,525	17,08

Le Tableau 5 regroupe l'ensemble des coefficients qui influent significativement sur la capacité de biosorption.

**Tableau 6.** Coefficients de régression pour le rendement d'élimination du BM.

Terme	Coefficient BM	Coefficient JT	Coefficient Total moyen
Constant	107,602	123.046	115.324
pH (A)	-0,183	-0.730	-0.457
T (B)	-0,403	-1.221	-0.821
Ci (C)	-0,104	0.128	0.012
D (D)	-14,089	-50.750	-32.419
pH*pH AA	0,609	0.720	0.665
T*T BB	0,007	0.014	0.011
Ci*Ci CC	0	-0.000	-0.000
D*D DD	-1,617	6.273	2.328
pH*T AB	0,002	-0.088	-0.043
pH*Ci AC	-0,046	-0.045	-0.045
pH*D AD	-0,933	0.449	0.242
T*Ci BC	-0,002	0.003	0.001
T*D BD	0,058	0.044	0.051
Ci*D CD	0.182	0.193	0.187
	R <sup>2</sup> = 99,59% R <sup>2</sup> -Sq (ajusté) = 99,14%	R <sup>2</sup> = 99,84% R <sup>2</sup> -Sq (ajusté) = 99,67%	R <sup>2</sup> = 99,88% R <sup>2</sup> -Sq (ajusté) = 99,76%

Selon ce Tableau 6, la variation du rendement d'élimination peut être décrite par la régression suivante :

➤ **Pour le BM :**

$$R (\%) = 107,602 - 0,183A - 0,403B - 0,104 C - 14,089 D + 0,007 B^2 + 0,001 C^2 - 1,617 D^2 + 0,002 AB - 0,046 AC - 0,933 AD - 0,002 BC + 0,058 BD.$$

➤ **Pour le JT :**

$$R (\%) = 123,046 - 0,730 A - 1,221 B - 50,750 D + 0,014 B^2 - 0,0001C^2 - 0,088AB - 0,045 AC + 0,003 BC + 0,044 BD.$$

➤ **Pour le total moyen :**

$$R (\%) = 115,324 - 0,457 A - 0,821 B + 0,012 C - 32,419 D + 0,011 B^2 - 0,001C^2 - 0,043AB - 0,045AC + 0,001BC + 0,051BD.$$

La biosorption des colorants suivant la CC est bien décrite par cette régression vu les valeurs élevées des coefficients de détermination (R<sup>2</sup>) (Tableau 5) La statistique du R<sup>2</sup> indique que plus

de 99,59% de BM, 99,84% de JT et 99,88% de variabilité du rendement (R%) l'élimination sont expliqués par ce modèle ce qui traduit la bonne adéquation du modèle aux résultats expérimentaux il est possible de donner d'exprimer de colorant mis en mélange par ces modèles mathématiques

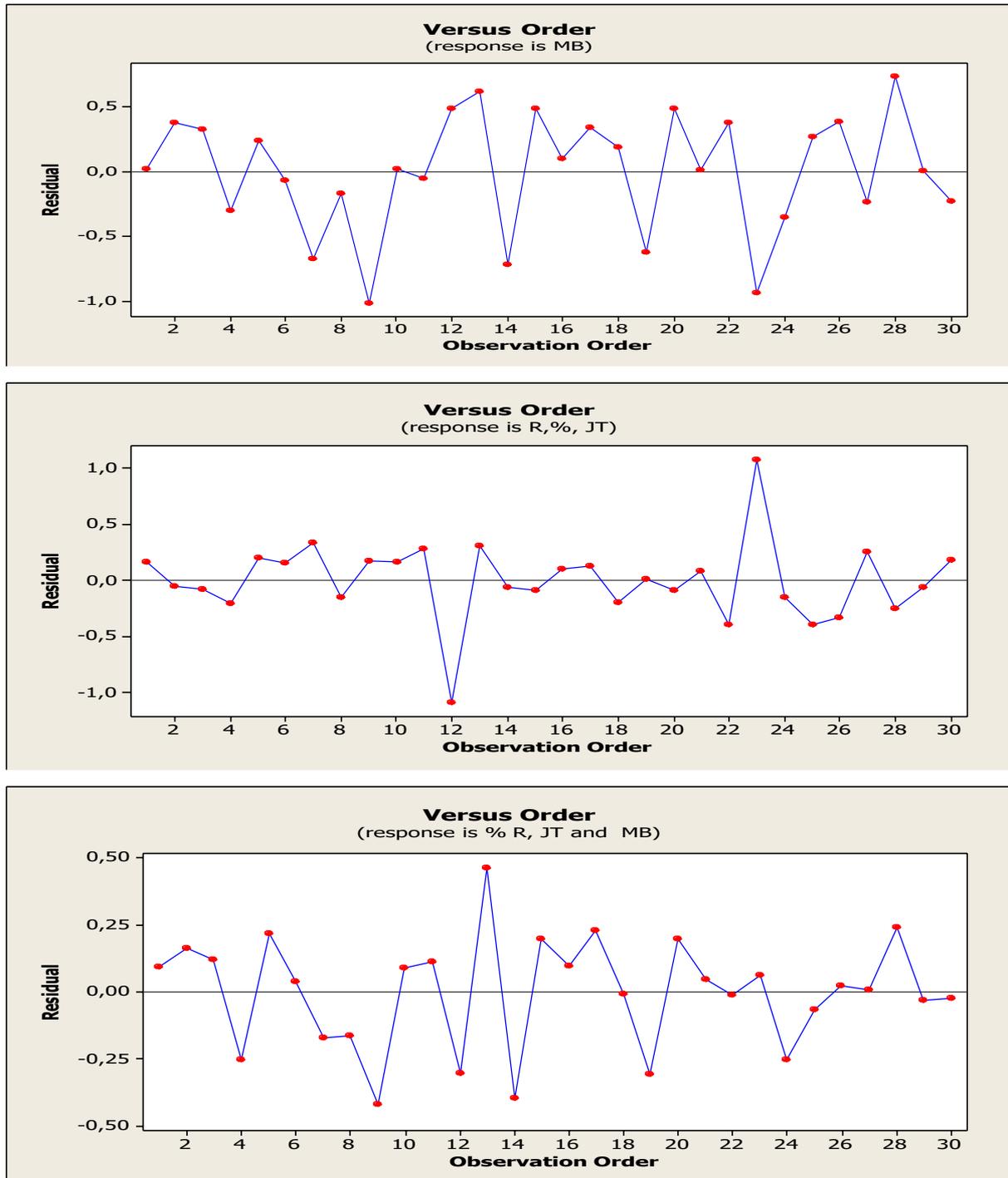
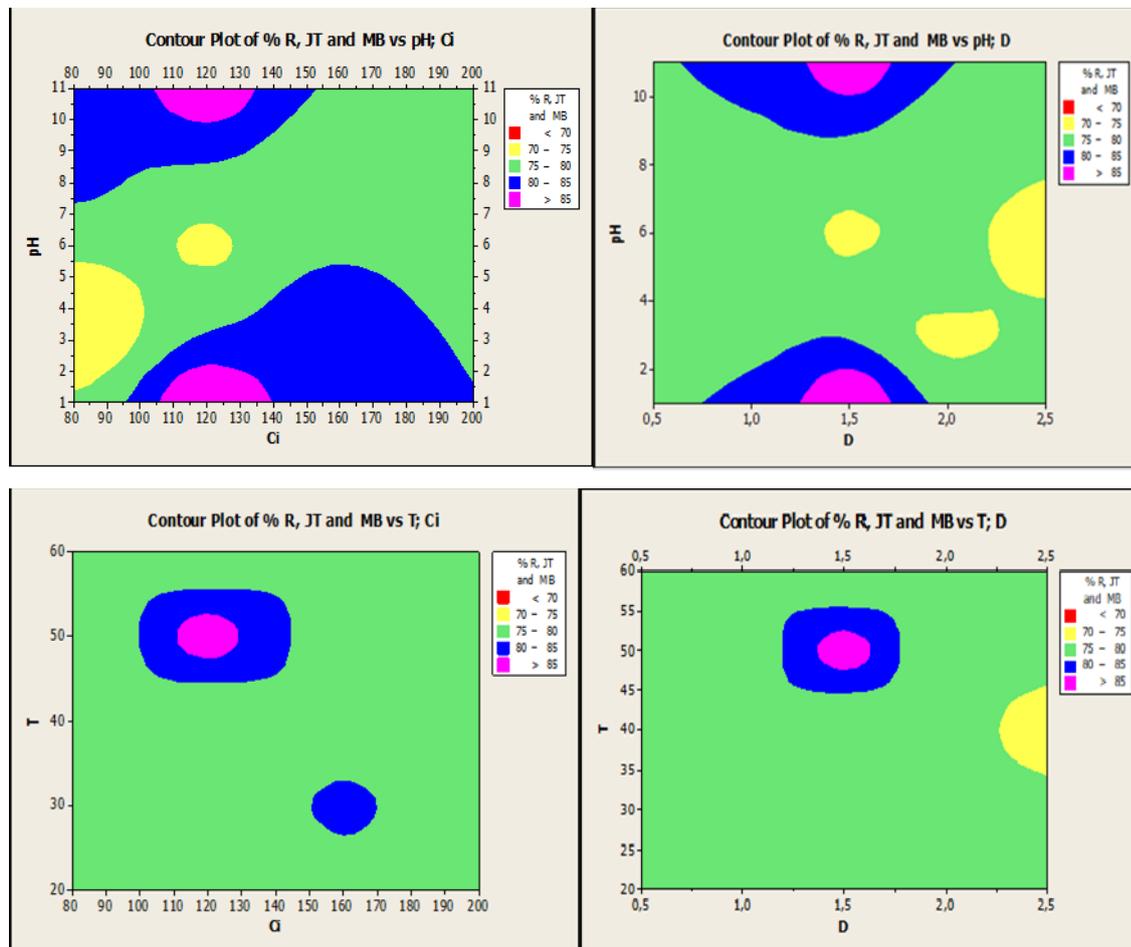


Figure 04 :Variation de données résiduelles en fonction de celles observées (a ,b ,c)

L'explication des rendements de décoloration est confirmée également par la répartition des valeurs résiduelle en fonction de celle observées : 90% des points du zéro, soit 27 point sur 30.

### 2.3 Optimisation par le plan de surface de réponse :



**Figure 05 :** Surface de réponse de l'élimination du JT et du BM dans le système binaire.

#### • Résultat

Représenté en surfaces (figure 10) l'évolution des rendements de décoloration et calarmaintée influencée par les facteurs d'adsorption. la décoloration est maximale pour un pH basique (environ 10.5) mais aussi pure un pH acide (environ 1). ceci est justifiée par le fait que l'élimination du BM est plus favorisée quand le milieu est le milieu est le milieu est plus alcalin, précisément quand le pH est environ 10.5 ; par contre la fixation du JT est mieux avantageée lorsque le pH milieu est plus acide dont l'optima est observé a un ph environ 1 étant la moyenne des deux colorants le maximum de décoloration est favorise par la favorisante d'un de colorants

par l'acidification du milieu dont l'optimum est à un pH 1 pour le JT ou par l'alcalinisation du milieu de façon que l'optimum un soit à pH 10 pour le BM tout fois . L'analyse du tableau 3 montre que le rendement de décoloration est plus maximisé qu'de le pH est à environ 1.

De ce fait l'encan des surfaces de râpeuse (figure 10) avère que la décoloration totale moyenne est maximisée pour :

$$\text{pH} = 1,5 \quad C_i = 120 \text{ mg /L} \quad D = 1,5 \text{ g /L} \quad T = 50 \text{ c}^\circ$$

Pour rappel, l'optimisation de la biosorption est de maximiser, par les combinaisons des niveaux des facteurs, l'élimination des colorants. Suivant le logiciel, le maximum de biosorption atteint est de 99,88% et qui a été obtenu dans les conditions optimales indiquées dans le Tableau 7.

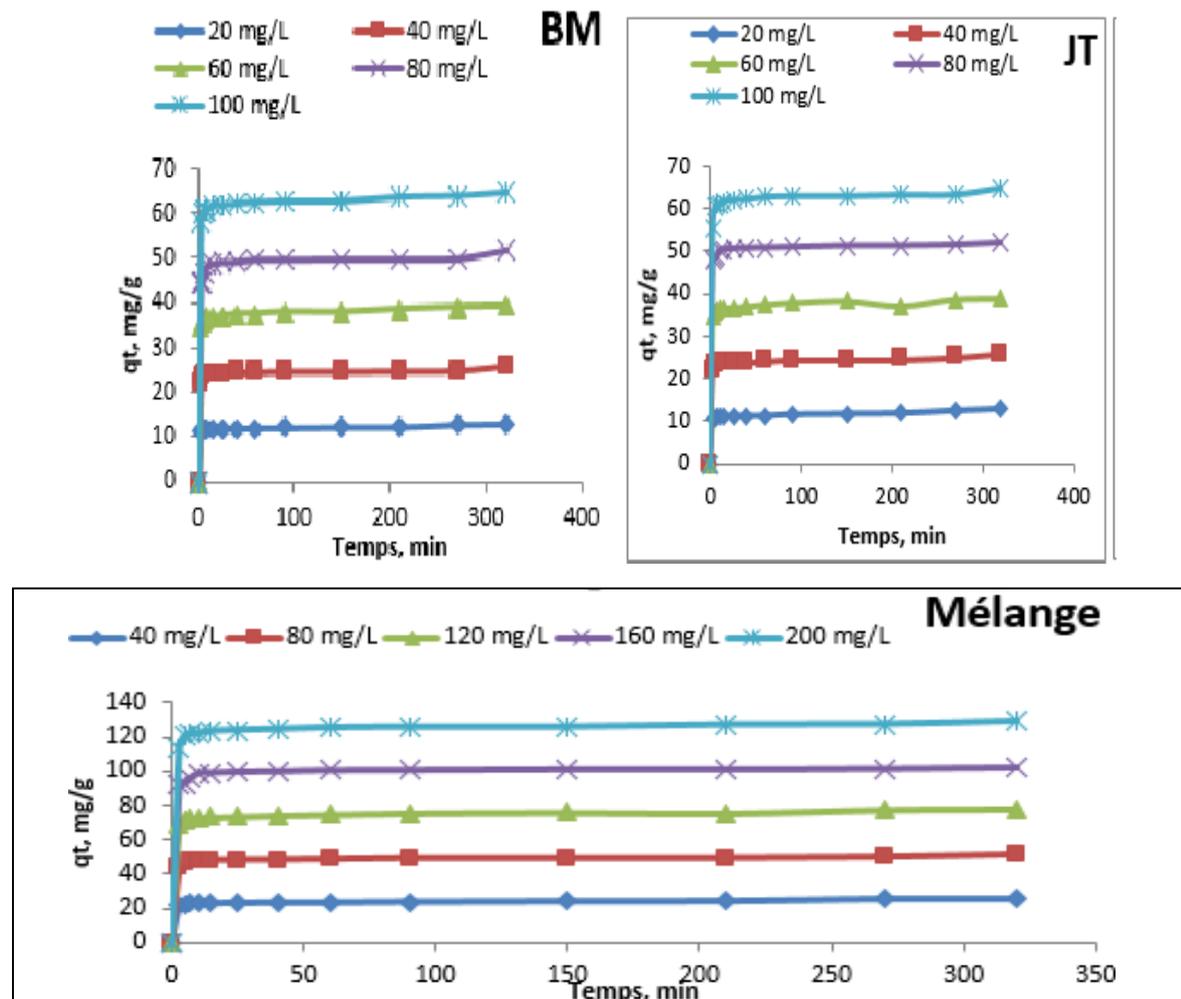
**Tableau 7 :** Conditions optimales pour l'élimination des colorants par la CN.

Facteur	Bas	Haut	Optimum
pH	1	11	1
T : °C	20	60	52
C <sub>0</sub> : mg/L	80	200	130,159
Dose :g/L	0,5	2,5	1,68608

Ce tableau montre les combinaisons proposées par le logiciel, des niveaux des facteurs qui maximisent le rendement d'absorption des colorants dans le système bi-massique. L'élimination optimale des colorants est alors : pH =1.T= 52 °C.C<sub>0</sub>= 130,16 mg/L et D = 1,68 g/l. Ces valeurs sont confirmées par les surfaces de réponse indiquée par la figure 10.

### 3. Cinétique de biosorption

### 3.1 Effet du temps sur la quantité du mélange bi-massique des colorants JT et BM éliminées :



**Figure 0 6 :** Effet du temps sur la biosorption du mélange bi-massique des colorants JT et BM par la CN dans les conditions optimales (T= 50°C, pH= 1,5, D = 1,5 g de CN/L).

Pour les cinq concentrations initiales des colorants JT et BM, l'effet du temps passe par une phase accélérée correspond à une fixation rapide des molécules bi-massique des colorants sur le support, suivie d'une phase stationnaire qui peut être traduite par un épuisement de molécules contenues dans la solution aqueuse ou par une saturation des sites de fixation sur le support adsorbant. La fixation accélérée du colorant peut être justifiée par la disponibilité des sites actifs, qui après certain temps commencent à se saturer jusqu'à un palier quasi stationnaire traduisant un équilibre installé entre l'adsorbat et l'adsorbant et définissant ainsi le temps d'équilibre ( $t_e$ ). Le Tableau 8 regroupe le temps et la quantité ( $q_e$ ) d'équilibre en mélange bi-massique des colorants JT et BM pour différentes concentrations initiales.

**Tableau 8** : Temps et quantité d'équilibre en mélange bi-massique des colorants JT et BM

	Concentration initiale (mg/l)	te (min)	qe (mg/g)
<b>BM</b>	20	340	12
	40	340	25
	60	340	38
	80	340	50
	100	340	63
<b>JT</b>	20	320	11
	40	320	27
	60	320	36
	80	320	49
	100	320	61
<b>Total moyen</b>	40	330	24
	80	330	50
	120	330	76
	160	330	100
	200	330	125

Il est clair de constater que la quantité d'équilibre augmente en fonction de l'augmentation de la concentration initiale. Ceci explique la capacité élevée de l'élimination des colorants par la CN, traduite par l'épuisement de la solution en ces molécules, et ce quel que soit la concentration.

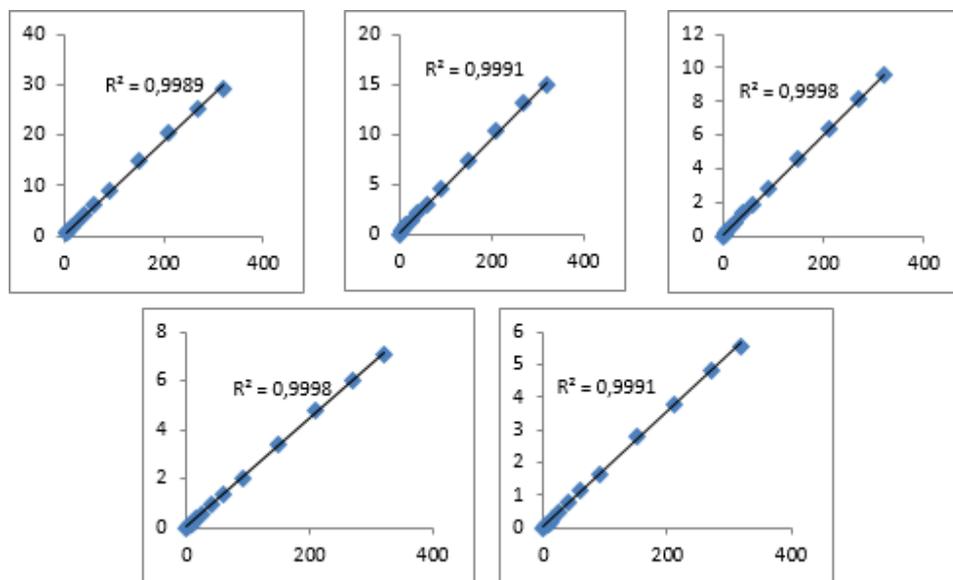
### 3.4 Modélisation de la cinétique de biosorption

Déterminé pour les formes linéaires des deux modèles testé, les confissions de détermination correspondront à l'élimination des deux colorations sont regroupés dans le tableau 9

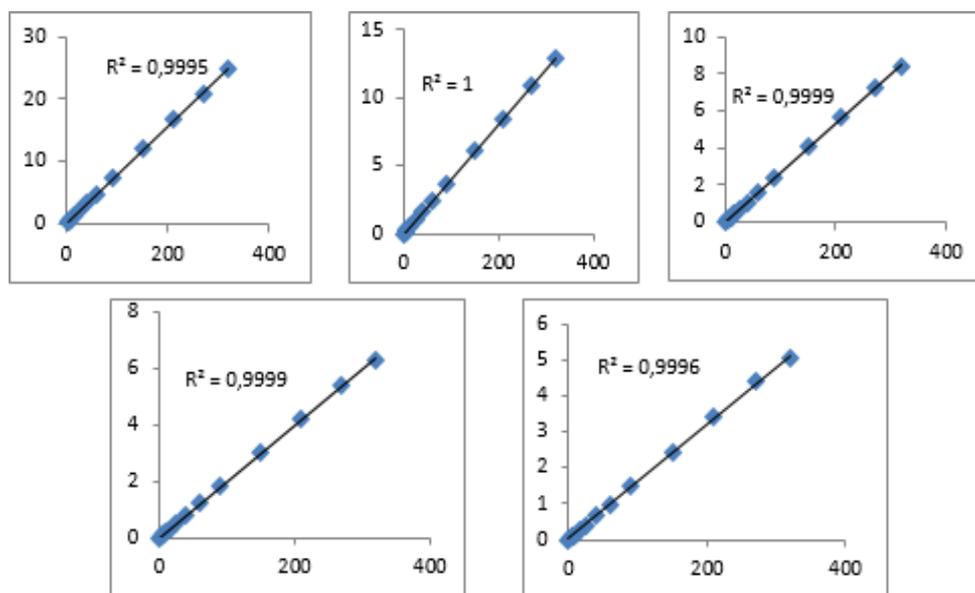
**Tableau 9** : Coefficient de détermination ( $R^2$ ) des modèles testés

	Concentration initiale (mg /l)	pseudo-premier ordre	pseudo-deuxième ordre
<b>JT</b>	20	0,7165	0,9989
	40	0,6288	0,9991
	60	0,838	0,9998
	80	0,5041	0,9998
	100	0,252	0,9991
<b>BM</b>	20	0,7006	0,9995
	40	0,0912	1
	60	0,7262	0,9999
	80	0,405	0,9999
	100	0,0003	0,9996
<b>Total</b>	40	0,7065	0,9993
	80	0,4902	0,9998
	120	0,8132	0,9999
	160	0,3521	0,9998
	200	0,0637	0,9994

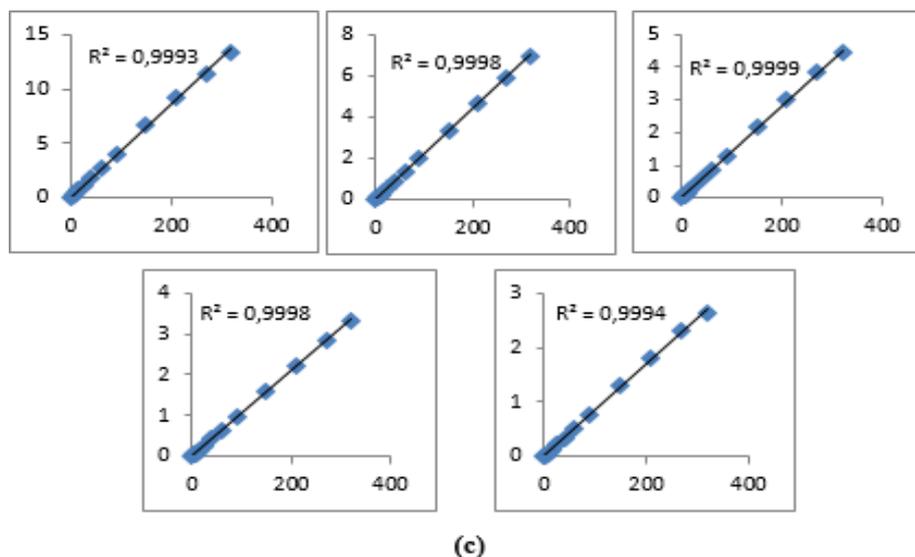
Selon la statistique  $R^2$  les données cinétiques sont bien exprimées par le modèle p-2-ordre on les valeurs élevés ( $R > 0.99$ ) entre les données expérimentales et celles prédites par la modèle .



(a)



(b)



**Figure 10 :** Corrélation entre les résultats expérimentaux et les résultats prédits par le modèle P 2eme-ordre (a :JT , b :BM , c :Total).

Les paramètres cinétiques du modèle P-2-O sont déterminés et regroupés dans le tableau 10 pour les différentes concentrations on remarque que les valeurs de  $Q_e$  calculée par le modèle sont comparables à celles trouvées expérimentale ceci est une autre confirmation de la bonne adéquation du modèle p-2-o a des signes les cinétique d'élimination des colorant sur la coquille de pecane.

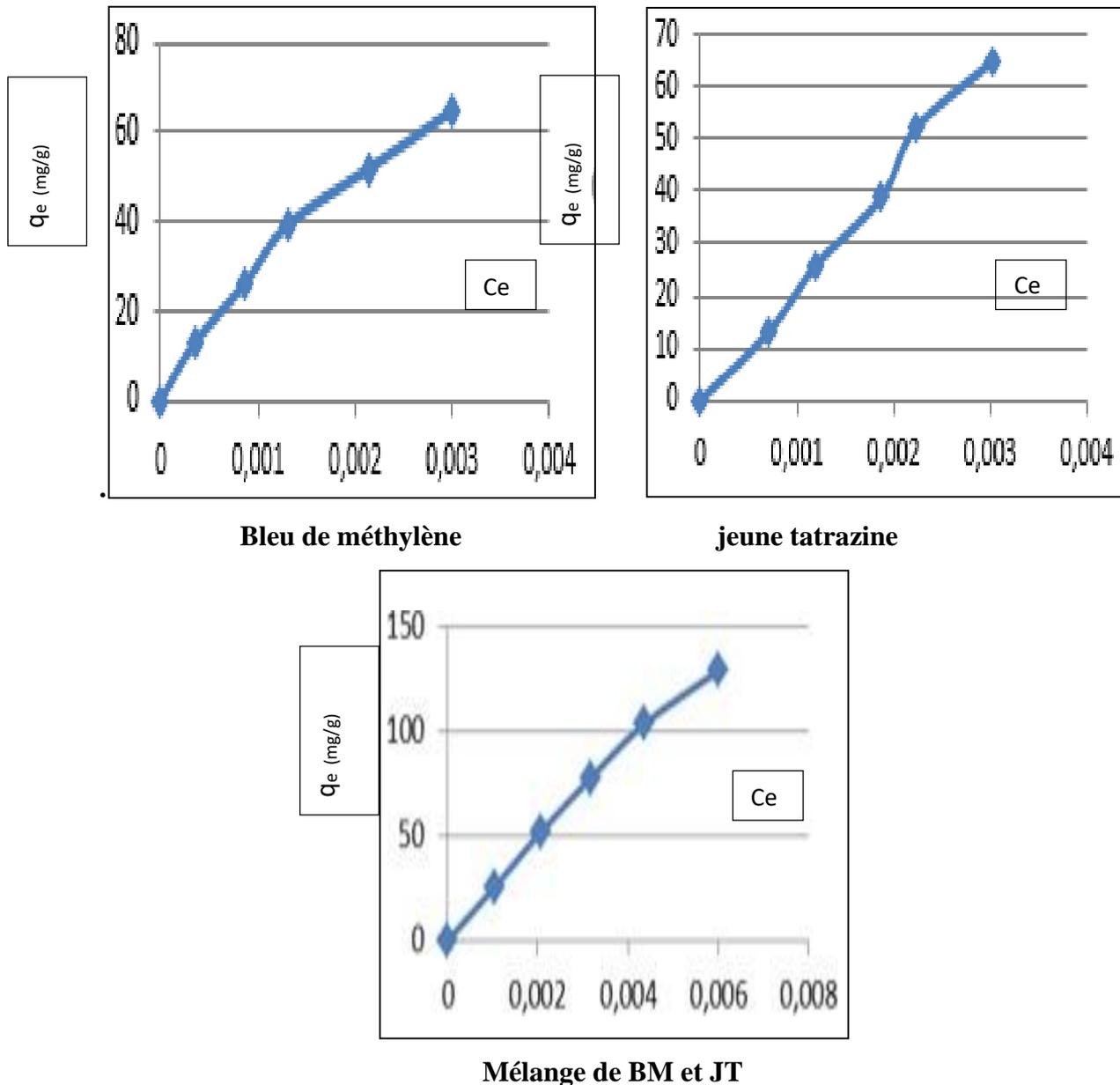
Les paramètres cinétiques du modèle P-2eme ordre ont été déterminées pour les cinq concentrations initiales et présentées dans le Tableau 10.

**Tableau 10.** Constantes cinétiques du modèle P-2eme ordre.

	Concentration initiale (mg /l)	Constante $K_2$ (mg/g.min <sup>-1</sup> )	Quantité d'équilibre $q_e$ (mg/g)
<b>JT</b>	20	0,0205	10,8695
	40	0,0137	21,2314
	60	0,0133	33,4448
	80	0,0154	45,0450
	100	0,0086	56,8181
<b>BM</b>	20	0,0362	12,8700
	40	0,0837	24,8756
	60	0,0351	37,7358
	80	0,0218	50,2512
	100	0,0204	62,6
<b>Total</b>	40	0,0153	23 ,6966
	80	0,0128	46,0829
	120	0,1004	70,9219
	160	0,0091	95,2380
	200	0,0061	119,0476

### 3.4 Isothermes de la biosorption :

Les isothermes d'élimination de BM et JT mis en mélange binaire équé-massique sont illustré par la figure 13. Rappelons que l'élimination est effectuée dans les condition optimales.



**Figure 11** Isothermes de la biosorption des colorants JT et BM par la CN dans les conditions optimales (  $T= 50^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH}= 1,5$  ;  $D = 1,5$  g de CN/L).

L'examen des différents courbes indique que les valeurs ( $q_e$ ) augmentation dans les valeurs ( $C_e$ ) cette augmentation dans les valeurs s'effectue en une seule phase et concerné aussi bien le BM que le JT ainsi que leur total. Ce qui nous a amené a proposé un autre modèle expriment la régression linéaire de la quantité ( $q_e$ ) en fonction de la concentration ( $C_e$ ).

#### 4. Modélisation des isothermes

Afin de vérifier l'adéquation des modèles proposés aux résultats obtenus les 3 paramètres statistiques déterminés sont regroupés dans le **tableau 11**.

**Tableau 10** : Vérification de l'adéquation des modèles aux isothermes.

	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle linéaire		
	R <sup>2</sup>	ER	RMSE	R <sup>2</sup>	ER	RMSE	R <sup>2</sup>	ER	RMSE
<b>BM</b>	0,618	-	-	0,9917	0,16	2,17	0,9882	6,69	2,58
<b>JT</b>	0,741	-	-	0,9936	0,11	1,76	0,9767	6,69	2,58
<b>Total moyen</b>	0,723	-	-	0,9956	0,04	3,38	0,9896	6,69	2,58

Selon la statistique R<sup>2</sup> les isothermes d'adsorption du BM, du JT on leur total sont bien décrits par les deux modèles Freundlich (R<sup>2</sup>>0.9917) et celui linéaire (R>0.9767).

toutefois, le modèle de Freundlich montre des valeurs faibles des erreurs relatives (ER<0.16 ; RMSE<3.38) comparativement au modèle linéaire (ER<6.69 ; RMSE<2.58).

De ce fait c'est le modèle de Freundlich qui est le plus adapté à expliquer nos résultats expérimentaux.

La corrélation élevée entre les données expérimentales et celles prédites par ce modèle indique également la bonne adéquation de modèle aux résultats expérimentaux.

# **Conclusion générale**

À l'issue de cette étude, nous pouvons conclure que :

- La caractérisation physico-chimique de la coquille de pécan a révélé que ce matériau est très riche en matières organiques, siège de la fixation chimique lors de la biosorption.
- La porosité naturelle ajoutée à la disposition de différents groupements fonctionnels font que la coquille de pécan soit naturellement apte à la rétention des molécules libres telles que les colorants.
- La méthodologie des expériences impliquées dans cette étude a mis en évidence qu'il est possible de modéliser l'adsorption du totale de colorants sur la coquille de pécan par la régression suivante :

$$R (\%) = 115,324 - 0,457 A - 0,821 B + 0,012 C - 32,419 D + 0,011 B^2 - 0,001C^2 - 0,043AB - 0,045AC + 0,001BC + 0,051BD$$

et d'augmenter la capacité de décoloration à plus de 90 % en optimisant les conditions du processus selon les valeurs suivantes : le pH est 1,5, la température est 50°C, la concentration initiale (équimassique totale) en colorant est 120 mg/L et la dose d'adsorbant est 1,5 g/L.

- La cinétique de biosorption du mélange de colorants a été bien expliquée par le modèle pseudo- second ordre selon la statistique du coefficient de détermination ( $R^2 > 0,99$ ) pour les différentes concentrations testées.
- Le modèle de Freundlich était le plus adéquat pour expliquer les données de la biosorption d'équilibre, indiquant ainsi la rétention en multicouches des colorants.
- Cette étude a mis en évidence la possibilité de l'élimination du jaune tartrazine mélangé au bleu de méthylène par la coquille de pécan comme adsorbant naturel capable de remplacer le charbon de bois et par conséquent sa valorisation.

# **Références bibliographiques**

[En ligne]. - En ligne]. Available: [En ligne]. Available: [https://www.gn-meba.org/tutorial/tutorial\\_meb.htm...](https://www.gn-meba.org/tutorial/tutorial_meb.htm...)

**.Jalia Djahafi** adsorption du violet de Méthyle par les coquille de noix . - 2021 .

**2020 hugo henriqe . maria eugénia** pecan nutshell activated hydrochar for methylene blue adsorption .

**Arris S** Thèse de Doctorat (Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales [Ouvrage]. - Université de Constantine ; Algérie. : [s.n.], 2008.

**Bembnowska A., Pelech, R., Milchert, E.** Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons. [Revue] // Colloid and Interface Science 265.. - 2003. - pp. 276-282..

**CLÉMENS Stéphane** LES ADDITIFS ALIMENTAIRES :. - 27 Avril 1995.

**Dogan M et Alkan M** Removal of Methylene Violet from Aqueous solution by perlite [Revue] // Journal of Colloid Interface Science ;. - 2003. - pp. 267(1) 32-4. .

**equilibrium kinetics** adsorption of tartrazine onto activated carbon based on walnut shells . - 2021.

**Espiau P** Les complexes adsorbants. In: M. Bonneau and B Souchier (Eds), Pédologie. Tome II. Constituents et propriétés du sol [Revue] // Paris, France: Masson.. - 1994. - pp. 489-510.

**faouzia benamraoui** le pH de point de charge nulle // Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture . - 2014. - p. 35.

**Florence DIEVAL Jean-François FAFET** Définition et propriétés. - le 19 juil. 2022.

**Frédéric SERNA . Jean LAGNEAU Jean-Marc CARPENTIER** La diffraction des rayons X : une technique puissante pour [Art]. - belge : Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique,.

**Hicham MESKHER** Adsorption de bleu de méthylène par la sciure de bois brute et. - 2017.

**I. Salam T. J. Bandor** Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon. [Revue] // Journal of Colloid and Interface Science.. - 2005. - 264. - pp. 37-312.

**Izzeddine AZZI** Etude de l'adsorption de certains colorants par spectrophotométrie UV-visible et spectroscopie IR. - 2014.

**Izzeddine AZZI** mémoire de master ( Etude de l'adsorption de certains colorants par spectrophotométrie UV-visible et spectroscopie IR ). - [s.l.] : UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM, 2014.

**J. Torres-Pérez Y. Huang, P. Hadi, H. Mackey & Gordon McKay** 2021 Equilibrium, Kinetic and Optimization Studies for the Adsorption of Tartrazine in Water onto Activated Carbon from Pecan Nut Shells.

**Jessica BIRR** les additifs alimentaires . - 2003/2004.

**JF Berlioux N - Jacob JC - Gilloux** L'Analyse Thermogravimétrique (ATG).

**Johnson Doyle C** "United States is World Leader in Tree Nut Production and Trade. - August 1997.

**Kharfallah A** les caractéristiques cinétiques, thermodynamique et d'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable de mer, [Ouvrage]. - OUM EL BOUAGHI : université LARBI BEN M'HIDI-OUM EL BOUAGHI, 2003.

**Laidia LAIDI** Etude de la régénération d'un. - 2016/2017.

**Langmuir** L'adsorption des gaz sur la surface plane du verre, du mica et de l'olatine. [Revue] // journal de l'American Chemical Society,. - 1918. - p. 40.

**Mckay Ho et** Pseudo-second order model for sorption processes. - 1999.

**Mounir ZIATI** thèse de doctorat (Adsorption et électroadsorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement) [Ouvrage]. - [s.l.] : UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2012.

**Nadir BOUNAIDJA,** Enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses par un matériau. - 2018.

**Nadjette Alaounia** Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange,. - 2009.

**Nadjiba Djefel** ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE. - 2011/2012.

**NAIDJA Mr Lamri** Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie. - 2010.

NUTS & DRIED FRUITS // Data sources: INC Database; DESA/UNSD United Nations Comtrade Database; European Commission Eurostat (Comext); Blacksea. - 2022/2023.

nuts et dried fruits [Revue] // 2022/2023.

**O. Ferrandon H. Bouabane and M. Mazet** Contribution à l'étude de la validité de différents modèles,. - 1995.

**oul BEN HAOUED et Zahrat el** Biosorption d'un colorant en milieu aqueux sur. - 2016/2017.

**R.PAPIN.C** Adsorption du NET sur une argile acidifiée dans un réacteur batch. [Ouvrage]. - [s.l.] : univ.de bèjaia, 2018.

**RAY MARIE-CÉLINE** Tout savoir sur la noix de pécan. - 27 02 2023 .

**Rudire Marcos .R GULHERME .ADLY F.** synthesis and characterization of pecn nutshell –based adsorbent with high specific area and high methylene blue adsorption capacity . - 2019.

**Ryma MESSAOUDI** La dépollution photocatalytique d'un colorant (Tartrazine) en présence de. - 2019/2020.

**S.ISMADJI. N.widowo .L. setyadhi . D .wibowo . J. SETIAWN .** adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated form [Revue] // hazardous materials 146 . - 2007. - pp. 237-242.

**schwingshacki lukas et hoffmann georg** Monounsaturated fatty acids and risk of cardiovascular disease: synopsis of the evidence available from systematic reviews and meta-analyses. - 2012.

**scientifique Marie-Céline Ray - Journaliste** Tout savoir sur la noix de pécan. - 27 02 2023.

**SEDIRA Nora** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. - [s.l.] : Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2013.

**SEDIRA Nora** these de MAGISTER (Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes). - [s.l.] : Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2013.

**SOUMIA ARAR** ADSORPTION DU COLORANT JAUNE D'ALIZARINE SUR. - 2015/2016.

**Sposito G** The chemistry of soils. [Revue] // Oxford University Press.. - 1989. - p. 277.

**Talbi Khaoula Sehalia & Fatma** Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase. - 06 /07/2019.

**TALEB IMANE** Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et Raman,. - 8 D2CEMBRE 2013.

**Volesky B** Biosorption process simulation tools [Revue] // Hydrometallurgy, 71. - 2003. - pp. 179,170..

**Yong R.N. Mohamed A.M.O.** Principles of contaminants transport in soil, developement in geotechnical engineering. [Revue] // 73 Elsevier Ed.. - 1992. - p. 327.

**zubira léa** Noix de Pécan (pacane) // diététicenne nutritionnist . - 26 mars 2021.

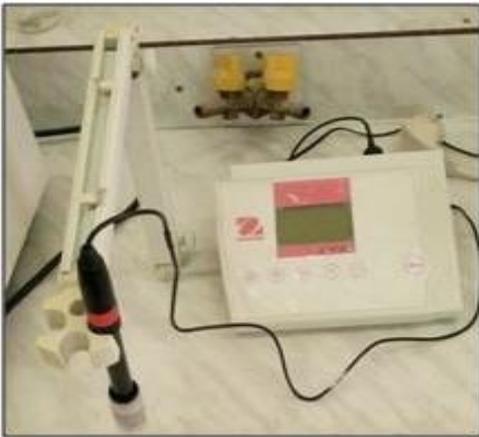
# **Annexes**



**Broyeur électronique**



**balance**



**ph mètre**



**étuve**



**Centrifugeuse.**



**Tube à essai**



**Creusé**