



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
People's Democratic Republic of Algeria  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministry of Higher Education and Scientific Research  
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم  
Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
Faculty of Sciences and Technology  
قسم هندسة الطرائق  
Department of Process Engineering



**N° d'ordre : M2...../GC/2021**

## **MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE**

**Filière : Génie des procédés**

**Option: Génie Chimique**

**Thème**

### **Adsorption du violet de méthyle par les coquilles de noix**

Présenté par

- 1- DJAHAFI Lalia
- 2- HAOUACH Chaimaa

Soutenu le 11/07/ 2021 devant le jury composé de :

Présidente :	K. MAROUF	Professeure	Université de Mostaganem
Examinatrice :	I.S. ABDELLI	MCA	Université de Mostaganem
Examineur :	M.A. KHEDIM	MAA	Université de Mostaganem
Encadrante :	H. DELALI	MAA	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2020/2021

## **Remerciements**

*Le mémoire présenté ici est le résultat du travail effectué au sein du laboratoire structure, élaboration et application des matériaux moléculaires (SEA2M). Nous tenons à remercier la directrice du laboratoire Madame NEMCHI Fadéla.*

*Nous tenons aussi à adresser nos vifs remerciements à notre encadrante M<sup>elle</sup> DELALI Halima qui par ses encouragements renouvelés, ses remarques pertinentes, ses conseils, sa disponibilité, et son soutien qui ne nous ont jamais fait défaut, nous avons pu achever notre travail de recherche dans les meilleures conditions.*

*Nos vifs remerciements s'adressent à Madame MAROUF Kheira Professeure à l'université de Mostaganem de nous avoir honorées par sa présence en tant que présidente du jury.*

*Nous remercions Madame ABDELLI Islam Safia Maître de conférences A à l'Université de Mostaganem et Monsieur KHEDIM Mohamed Amine Maître-assistant A à l'Université de Mostaganem qui, nous ont fait l'honneur d'examiner et de juger ce travail qu'ils trouvent ici l'expression de nos meilleurs sentiments.*

*Nous remercions, également, l'ensemble des enseignants qui ont assuré notre formation tout au long de notre cursus universitaire en particulier madame MEKIBES Zohra Maître-assistant A à l'Université de Mostaganem.*

*Pour finir, nous adressons nos remerciements à ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. Merci pour votre soutien.*

# DÉDICACE

C'est avec toute la force de mes sentiments que je dédie ce mémoire :

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

A ma chère sœur fatma pour ses encouragements permanents, et son soutien moral.

A mes chers frères Walid et Ayoub pour leurs appuis et leurs encouragements,

A tous les membres ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.

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

Merci d'être toujours là pour moi.

H.Chaimaa

# DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents source de mon éducation, mon savoir et mes principes qui ont beaucoup sacrifié pour que je puisse être là où je suis

« Que Dieu les protège »

A mes chers frères et sœurs

A toute ma famille

A mes très chères copines

A tous ceux qui me sont chers

**D.Lalia**

## Résumé

Cette étude a été réalisée au sein du laboratoire Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem.

Notre travail avait pour objectif l'élimination d'un colorant textile le violet de méthyle (VM) par adsorption sur un biosorbant.

Nous avons commencé par caractériser la surface du biosorbant en faisant une analyse infrarouge à transformée de Fourier. L'analyse a montré que les coquilles de noix étaient constituées de polysaccharides. L'étude des facteurs (temps, dose et pH) a montré que les meilleurs taux d'élimination sont obtenus pour un temps de contact adsorbant/adsorbant de 2 heures, une dose de biosorbant de 6g/L et pour une solution de VM à pH basique égal à 11.

D'après la classification de Giles et Coll., l'adsorption étudiée est de type L. L'isotherme qui la décrit le mieux est le modèle de Langmuir, avec un coefficient de détermination  $R^2$  supérieur à 0,99. La capacité maximale d'adsorption des coquilles de noix pour le violet de méthyle est de 277 mg/g.

**Mots-clés :** Adsorption ; Biosorbant ; Violet de méthyle.

## Abstract

This study was carried out within the laboratory Structure, Elaboration and Application of Molecular Materials (SEA2M) of the University Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem.

The objective of our work was the removal of a textile dye methyl violet (MV) by adsorption on a biosorbant.

We started by characterizing the surface of the biosorbent by making an infrared analysis with Fourier transform. The analysis showed that the walnut shells consisted of polysaccharides. Investigation of the factors (time, dose, and pH) showed that the best removal rates were obtained for an adsorbate/adsorbent contact time of 2 hours, a biosorbent dose of 6g/L, and for a VM solution with a basic pH equal to 11.

According to the classification of Giles et al. the studied adsorption is of type L. The isotherm that best describes it is the Langmuir model, with a coefficient of determination  $R^2$

greater than 0.99. The maximum adsorption capacity of walnut shells for methyl violet is 277 mg/g.

**Keywords:** Adsorption; Biosorbent; Methyl violet.

## Liste des tableaux

Tableau II.1. Les valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du VM...	18
Tableau II.2. Etude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption du VM par les coquilles de noix.....	19
Tableau II.3. Effet de la dose du biosorbant sur l'adsorption du VM ( $C_0=300$ mg/L) .....	21
Tableau II.4. Effet du pH sur l'adsorption du VM par les CN ( $C_0 = 450$ mg/L). .....	22
Tableau II.5. Effet de la température sur l'adsorption du VM par les CN ( $C_0=600$ mg/L). ....	23
Tableau II.6. Paramètres thermodynamiques d'adsorption ( $C_0=600$ mg/L). .....	25
Tableau II.7. Constantes de Freundlich et Langmuir. ....	29
Tableau II.8. Paramètres cinétiques d'adsorption ( $C_0 = 450$ mg/L).....	31

## Liste des figures

Figure I.1. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre. ....	5
Figure I.2. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre.....	6
Figure I.3. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll.....	8
Figure I.4. Modèle d'adsorption en monocouche. ....	9
Figure II.1. Structure du violet de méthyle. ....	14
Figure II.2. Spectre infrarouge des coquilles de noix.....	16
Figure II.3. Courbe d'étalonnage du violet de méthyle.....	18
Figure II.4. Evolution du taux d'élimination en fonction du temps. ....	20
Figure II.5. Taux d'élimination du VM en fonction de la dose du biosorbant.....	21
Figure II.6. Evolution du taux d'élimination en fonction du pH.....	22
Figure II.7. Taux d'élimination du VM en fonction de la température.....	24
Figure II.8. Evolution de $\text{Ln}k_d$ en fonction de $1/T$ . ....	25
Figure II.9. Isotherme d'adsorption du violet de méthyle par les CN.....	27
Figure II. 10. Isotherme de Langmuir linéarisée pour l'adsorption du VM par les CN.....	28
Figure II.11. Isotherme de Freundlich linéarisée pour l'adsorption du VM par les CN. ....	28
Figure II.12. Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption du VM par les CN.....	30
Figure II.13. Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption du VM par les CN.....	30

## Sommaire

Introduction générale .....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique .....	3
I.1. Introduction .....	3
I.2. Définition de l'adsorption .....	3
I.2.1. Différents types d'adsorption .....	3
I.2.2. Facteurs influents sur l'adsorption .....	4
I.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	4
I.2.4. Classification des isothermes.....	7
I.2.5. Modélisation de l'adsorption .....	8
I.2.6. Grandeurs thermodynamiques .....	10
I.3. Types d'adsorbants.....	11
I.3.1. La noix.....	11
I.3.2. Les bienfaits des noix .....	11
I.3.3. Les différentes utilisations des coquilles de noix .....	12
Chapitre II : Partie expérimentale .....	14
II.1. Introduction.....	14
II.2. La molécule étudiée .....	14
II.3. Préparation du biosorbant .....	15
II.4. Méthodes d'analyse .....	15
II.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	15
II.4.2. La spectrophotométrie UV-visible .....	16
II.5. Application à l'adsorption.....	17
II.5.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	17
II.5.2. Courbe d'étalonnage du colorant violet de méthyle.....	18
II.5.3. Détermination du temps d'équilibre.....	19

II.5.4. Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption.....	20
II.5.5. Effet du pH sur le processus d'adsorption.....	21
II.5.6. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption .....	23
II.5.7. Isothermes d'adsorption .....	26
II.5.8. Cinétique d'adsorption .....	29
Conclusion générale .....	33
Références bibliographiques .....	35

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques, rencontrés dans pratiquement tous les secteurs de notre vie quotidienne [1].

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que la teinture du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaire et cosmétique. Ils ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement ; ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader [2].

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée car facile à mettre en œuvre.

Dans le présent travail, on s'est principalement intéressé à l'étude de l'adsorption du violet de méthyle sur les coques des noix, qui sont un biosorbant de grande disponibilité.

Différents paramètres, qui ont une influence sur le phénomène d'adsorption ont été étudiés : temps d'équilibre, masse d'adsorbant, pH ....

Le plan de présentation de l'étude s'articule autour de deux chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les noix (définition, leurs bienfaits....etc.), le phénomène d'adsorption (définition, types,..).

Dans le second chapitre, nous allons présenter les différents produits chimiques, le matériel et les procédures mises en œuvre, ainsi que les techniques d'analyse utilisés, avec les différents résultats obtenus et leur interprétation.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale donnant les principaux résultats obtenus de cette étude et les perspectives entrevues.

**Chapitre I**  
**Synthèse**  
**bibliographique**

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

### I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons parler de l'adsorption qui est la technique de traitement utilisée dans cette étude. Nous donnerons sa définition, ses types et nous citerons quelques paramètres influents sur le phénomène d'adsorption. Pour conclure le chapitre, nous parlerons des bienfaits des noix et des éventuelles utilisations des coquilles de noix.

### I.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, la phase constituée des molécules adsorbées est appelée (soluté) ou (adsorbat) et le solide est nommé (adsorbant), la surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [3].

#### I.2.1. Différents types d'adsorption

On a deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

- **Adsorption physique**

Elle résulte des forces de Van Der Waals. Elle est prédominante à basses températures et à faible énergie donc la molécule adsorbée n'est pas fortement liée à l'adsorbat [4].

- **Adsorption chimique**

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus

d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [5].

### **I.2.2. Facteurs influents sur l'adsorption**

L'adsorption des liquides par les solides, peut être influencée par de nombreux facteurs dont :

- **La surface spécifique**

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

- **pH de la solution**

Le pH de la solution influe sur l'ionisation des fonctions de surface, et par suite sur la charge globale de l'adsorbant : une meilleure adsorption est obtenue lorsque, cette charge globale de signe opposé à l'ion du colorant, est importante. Par ailleurs l'ionisation du colorant peut aussi être partielle et donc dépendante du pH de la solution.

- **Nature de l'adsorbat**

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

### **I.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption**

La nature du processus d'adsorption dépend des caractéristiques physiques ou chimiques du système adsorbant et également des conditions expérimentales de ce système. Dans le but d'étudier le comportement des molécules contaminantes contenues dans une solution au contact d'une surface adsorbante, le transfert de masse ainsi que la cinétique d'adsorption, des données expérimentales de temps de contact adsorbat/adsorbant ont été appliquées à des modèles cinétiques. Les modèles cinétiques les plus couramment utilisés sont ceux du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre [6].

- **Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)**

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [7] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t$$

Avec

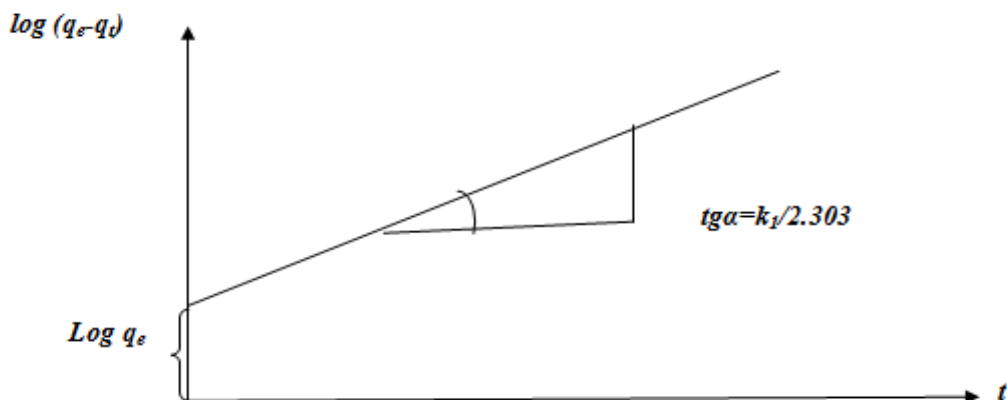
$k_1$  : Constante de vitesse du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

t : Temps de contact (min)

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg. g}^{-1}$ )

$q_t$  : Quantité adsorbée au temps t ( $\text{mg. g}^{-1}$ )

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de  $\log (q_e - q_t)$  en fonction du temps t donne une droite de pente égale à  $- k_1/2,303$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\log (q_e)$ .



**Figure I.1.** Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.

- **Modèle du pseudo-second ordre**

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption [8], un échange d'électrons par exemple entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t$$

Avec

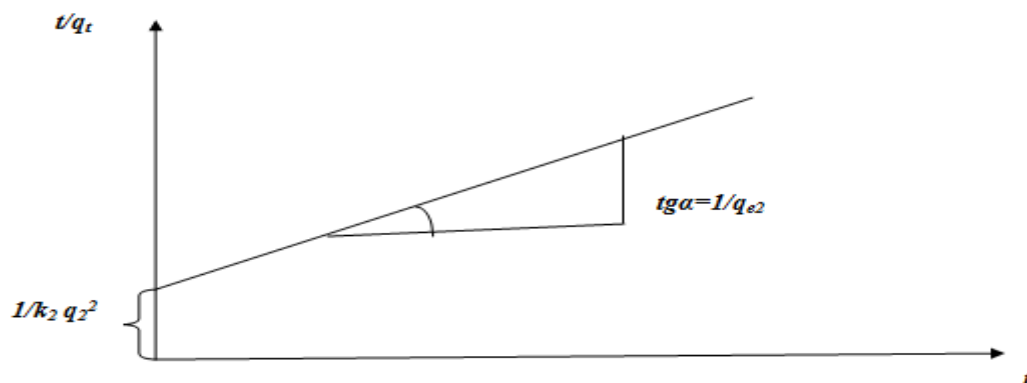
$k_2$  : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre.

$q_{e2}$  : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g).

$q_t$  : Quantité adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t.

$h$  : Correspond à  $k_2 q_{e2}^2$ , est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min).

Le tracé de  $t/q_t$  en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à  $1/q_{e2}$  et d'ordonnée, à l'origine, égale à  $1/k_2 q_{e2}^2$ . Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente  $K_2$  et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation ( $q_{e2}$ ).



**Figure I.2.** Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre.

#### I.2.4. Classification des isothermes

L'isotherme d'adsorption représente les quantités adsorbées de soluté en fonction de la concentration de ce dernier en solution à une température donnée. L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes

- **Les isothermes convexes de types S**

Elles sont obtenues lorsqu'on adsorbe des molécules polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'explication proposée est que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction ; ceci conduit à une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

- **Les isothermes concaves de types L**

Elles sont dites de Langmuir et sont les plus fréquents. Elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations. L'élimination du soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente [9].

- **Isotherme de type H (haute affinité)**

Elles sont obtenues lorsqu'il y a une affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas par un zéro, mais par une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a une chimisorption du soluté, ou bien un échange d'ions [9].

- **Isotherme de type C**

Les courbes sont sous forme de ligne droite, avec le zéro comme origine. Elles signifient que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution  $K_d$  (L/kg).

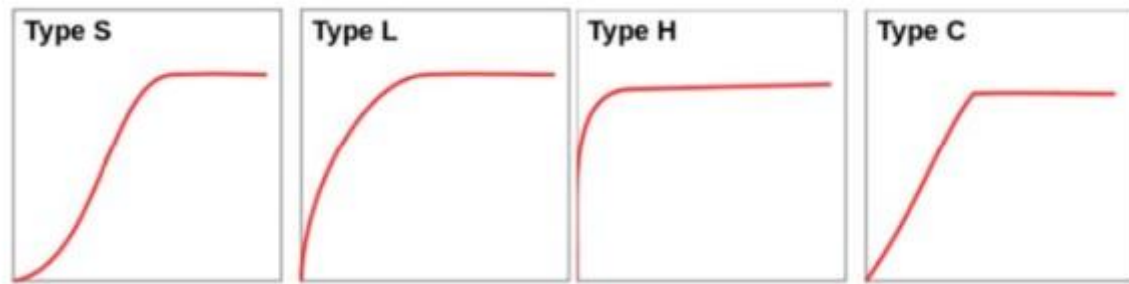


Figure I.3. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll.

### I.2.5. Modélisation de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été établi par plusieurs modèles mathématiques et empiriques, dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés on cite :

- **Modèle de Langmuir**

C'est le modèle le plus utilisé ; il repose sur les hypothèses suivantes :

- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis, uniformément distribués sur la surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées. Ce modèle à deux paramètres, a la forme suivante :

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

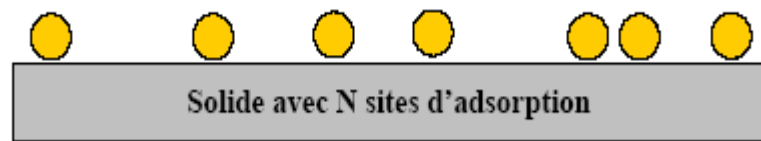
Où

$C_e$  : La concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

$q_e$  : La quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

$K_L$  : La constante correspondante à l'énergie d'adsorption (L/mg).

$b$  : La capacité maximale d'adsorption (mg/g).



**Figure I.4.** Modèle d'adsorption en monocouche [10].

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$C_e/q_e = 1/b \cdot K_L + C_e/b$$

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Langmuir, le tracé de  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  donne une droite de pente  $1/b$  et d'ordonnée, à l'origine,  $1/b \cdot K_L$ .

- **Modèle de Freundlich**

Freundlich considère qu'il y a plusieurs types de sites d'adsorption d'énergies différentes, distribués selon une loi exponentielle, en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide [11].

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation :

$$q_e = k_F C_e^{1/n}$$

Où

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution ( $\text{mg/L}$ )

$K_F$  : Constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption.

$n$  : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

Des valeurs de  $n > 1$  indiquent une adsorption favorable, tandis que des valeurs de  $n < 1$  révèlent une faible adsorption.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de  $\log(q_e)$  en fonction de  $\log(C_e)$  donne une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée, à l'origine,  $\log(K_f)$ .

### I.2.6. Grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$ , de l'enthalpie  $\Delta H$  et de l'entropie  $\Delta S$ , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être, soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou, endothermique ( $\Delta H > 0$ )

La mesure de la chaleur  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_d = (-\Delta H / RT) + (\Delta S / R)$$

Où  $K_d$  : coefficient de distribution

$\Delta H$  : Enthalpie (KJ/mole)

$\Delta S$  : Entropie (KJ/mole)

$\Delta G$  : Energie libre (KJ/mole)

$R$  : constante des gaz parfaits (8,314 J/mole. K)

$T$  : température (K)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :

$$K_d = q_e / C_e$$

A partir du tracé de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont déduites respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G$  :

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

### I.3. Types d'adsorbants

La majorité des solides sont des adsorbants, mais seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Le choix d'un adsorbant dépend de quelques critères, à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'adsorption. Le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant [12]. Ainsi, pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques, on opte pour des adsorbants à grande surface et porosité et montrant une cinétique d'adsorption rapide.

Dans notre travail nous allons étudier le pouvoir adsorbant d'un biosorbant (les coquilles de noix). Nous avons opté pour l'utilisation de ce biosorbant en raison de sa disponibilité et de son faible coût.

Avant de passer à la partie expérimentale nous voulons vous donner quelques informations sur les noix, leurs bienfaits ainsi que sur les différentes utilisations possibles des coquilles de noix hormis l'adsorption.

#### I.3.1. La noix

La noix est un fruit comestible à coque. Elle est produite par les noyers, arbres du genre *Juglans L.*, de la famille des Juglandacées (regroupe des plantes dont la plantule est issue de la germination d'une graine). La forme commercialisée la plus importante des régions tempérées provient de la culture du noyer. Cet arbre, qui était présent à l'origine dans les régions montagneuses en milieu tempéré sur le continent eurasiatique, est maintenant largement cultivé dans le monde [13].

#### I.3.2. Les bienfaits des noix

La noix est un fruit à écale, c'est-à-dire qu'elle a une coque comme les noisettes, les amandes ou les pistaches. Elle possède de nombreux atouts qui font d'elle une véritable alliée santé.

De tous les fruits à coque, les noix sont les plus riches en acides gras polyinsaturés et en oméga 9. De nombreuses études permettent de montrer les multiples bienfaits de la noix sur notre santé. Elle réduit notamment le risque de certaines maladies comme le cholestérol, les maladies cardiovasculaires, le diabète de type 2, les calculs biliaires ou le cancer du côlon.

Riche en vitamines du groupe B connues pour booster le métabolisme ainsi qu'en sélénium, zinc et cuivre, trois minéraux immunostimulants, la noix est le parfait rempart à la baisse de tonus et aux coups de fatigue, une cure de noix au début de l'hiver s'avère ainsi très efficace pour faire fuir les virus ambiants, enfin sa grande teneur en fibres fait que la noix soit un remède contre la constipation [14].

### **I.3.3. Les différentes utilisations des coquilles de noix**

Les noix possèdent plusieurs bienfaits ; mais après en avoir mangé, il ne faut pas jeter leurs coquilles. Il est intéressant en effet de les utiliser dans les jardins. Tout comme les cosses de cacao, les coques de noisettes ou encore les coquilles d'œufs, les coquilles de noix permettent de limiter les mauvaises herbes peu vigoureuses et peuvent également retenir l'humidité.

Broyées, les coquilles peuvent être incorporées plus facilement à la terre ou au compost. Elles peuvent être utilisées en remplacement de billes d'argile au fond des pots. Elles ne se gorgeront pas d'eau mais offriront un très bon drainage. Elles peuvent aussi être incorporées à une terre lourde lors de la plantation de végétaux qui demandent un sol drainé. On peut également utiliser les coquilles de noix en guise de paillage [15].

# **Chapitre II**

## **Partie expérimentale**

## Chapitre II : Partie expérimentale

### II.1. Introduction

Dans le cadre de notre travail nous avons choisi de valoriser un déchet végétal local en l'occurrence les coquilles de noix (CN) en vue de l'élimination d'un polluant organique.

Nous présenterons dans ce chapitre, les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir : les méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation du biosorbant utilisé, le mode opératoire ainsi que les techniques de mesure suivies pour l'étude d'adsorption et les résultats obtenus.

### II.2. La molécule étudiée

Le violet de méthyle (VM) est la molécule étudiée, c'est un colorant basique appartenant à la classe des triphénylméthanés. C'est un solide de couleur verte foncée et se dissout dans l'eau pour donner une couleur violette intense. La structure du VM est représentée sur la figure II.1.

Le violet de méthyle est utilisé dans l'industrie textile cependant une forte exposition peut causer des sévères irritations de la peau, des voies respiratoires, tractus gastro-intestinal et des irritations des yeux [16].

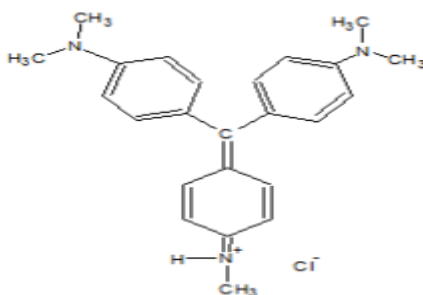


Figure II.1. Structure du violet de méthyle.

### II.3. Préparation du biosorbant

Les coquilles de noix (CN) ont été broyées dans un broyeur pendant un temps suffisant pour réduire les dimensions des grains et lavées avec de l'eau distillée puis séchées à 80°C pendant une nuit. Les particules dont le diamètre est inférieur à 80µm ont été sélectionnées par tamisage.

### II.4. Méthodes d'analyse

Les méthodes d'analyse utilisées dans cette étude sont la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la spectrophotométrie UV-visible.

#### II.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

- **Principe**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière. Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  et 400  $\text{cm}^{-1}$  (2,5 – 25 µm) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , etc.) car leur moment dipolaire est nul [17].

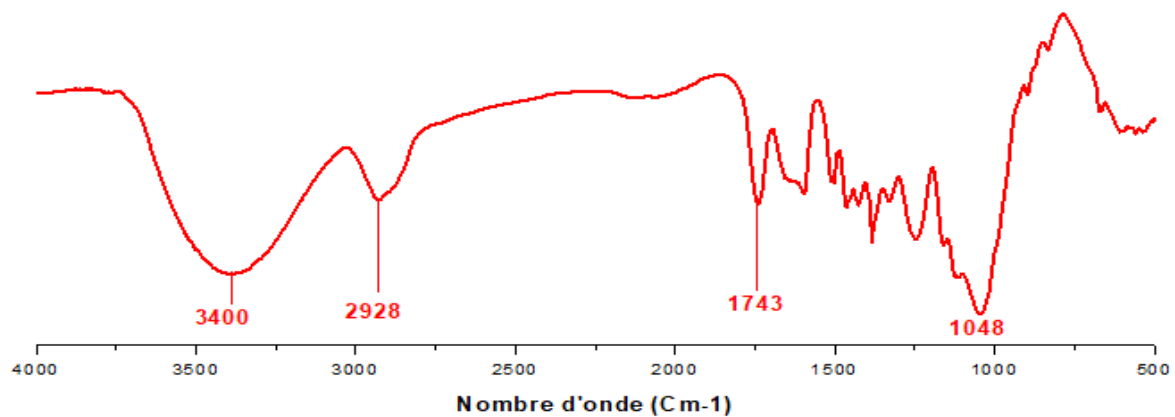
- **Préparation de l'échantillon**

On mélange 1mg d'adsorbant (les coquilles de noix) avec 100 mg de KBr dans un mortier en Agathe. Le mélange obtenu est mis dans la pastilleuse dans laquelle une forte pression est exercée sur le mélange poudreux pour le transformer en une pastille.

La pastille obtenue est analysée par le spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier.

- **Lecture du spectre IR**

La figure II.2 représente le spectre infrarouge des coquilles de noix



**Figure II.2.** Spectre infrarouge des coquilles de noix.

L'analyse du spectre montre la présence de nombreux groupements fonctionnels à la surface des coquilles. Les pics observés sont :

- Un pic à 1048 cm<sup>-1</sup> qui pourrait correspondre à une liaison C-O (polysaccharides) [18].
- Un pic à 1743 cm<sup>-1</sup> pourrait être attribué aux vibrations d'élongations des groupes C=O (des cétones, aldéhydes, ou des groupes carboxyliques).
- Un pic à 2928 cm<sup>-1</sup> correspondrait aux liaisons C-H.
- Un pic à 3400 cm<sup>-1</sup> indiquerait la présence d'une fonction alcool (liaison OH).

#### II.4.2. La spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie ultra-violet / visible est une technique d'analyse quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, en solution. La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert.

- **Loi de Beer –Lambert**

Elle indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à l'épaisseur de l'échantillon. La spectroscopie UV-visible peut être utilisée pour déterminer

cette concentration. La détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit calculée directement de l'équation quand le coefficient d'extinction molaire est connu [19].

La loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon \times C \times l$$

Avec :  $T$  : Facteur de transmission ou transmittance.

$A$  : Absorbance ou densité optique.

$C$  : Concentration massique du composé dosé.

$I, I_0$  : Intensité du faisceau émergent et incident.

$\varepsilon$  : Coefficient spécifique d'absorbance.

$l$  : Epaisseur de la cuve.

## II.5. Application à l'adsorption

L'étude d'adsorption a été réalisée sur un déchet végétal valorisé en biosorbant. Ces expériences ont été effectuées au sein du laboratoire structure élaboration et application des matériaux moléculaires (SEAMM).

### II.5.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

L'expérience consiste à préparer d'abord une solution mère (SM) de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées.

- **Préparation de la solution mère (SM)**

Une solution mère est préparée en pesant 0,150 g de violet de méthyle, qu'on dissout avec de l'eau distillée dans une fiole de 500 mL, la concentration correspondante est 300 mg/L.

- **Préparation des solutions filles**

A partir de la solution SM, des étalons avec des concentrations allant de 1 à 7 mg/L ont été préparés

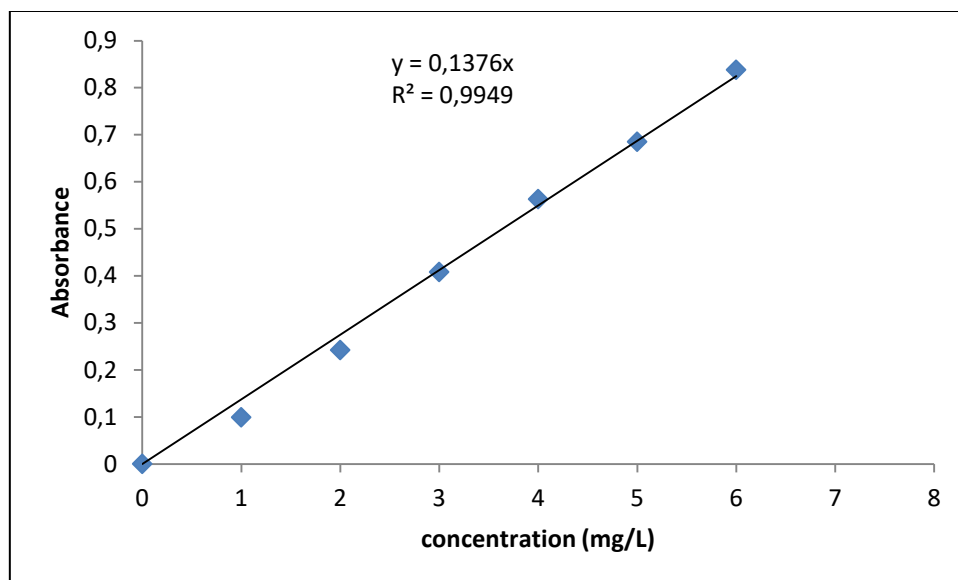
### II.5.2. Courbe d'étalonnage du colorant violet de méthyle

Chaque étalon a été analysé dans le domaine du visible par un spectrophotomètre à la longueur d'onde 587 nm, qui a été déterminée par balayage.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.1 et représentés graphiquement sur la figure II.2.

**Tableau II.1.** Les valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du VM.

C (mg/L)	1	2	3	4	5	6	7
Absorbance	0,099	0,242	0,408	0,563	0,685	0,838	0,964



**Figure II.3.** Courbe d'étalonnage du violet de méthyle.

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de détermination  $R^2$  égale à 0,995 représentant un bon ajustement linéaire.

L'équation de la droite donnant l'absorbance  $A$  en fonction de la concentration du VM est :  $A = 0,1376 \cdot C$ . Cette équation sera utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du colorant VM.

### II.5.3. Détermination du temps d'équilibre

Dans le but de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, nous avons préparé deux solutions de VM de concentrations arbitraires de 200 mg/L et 300 mg/L et suivi la procédure suivante :

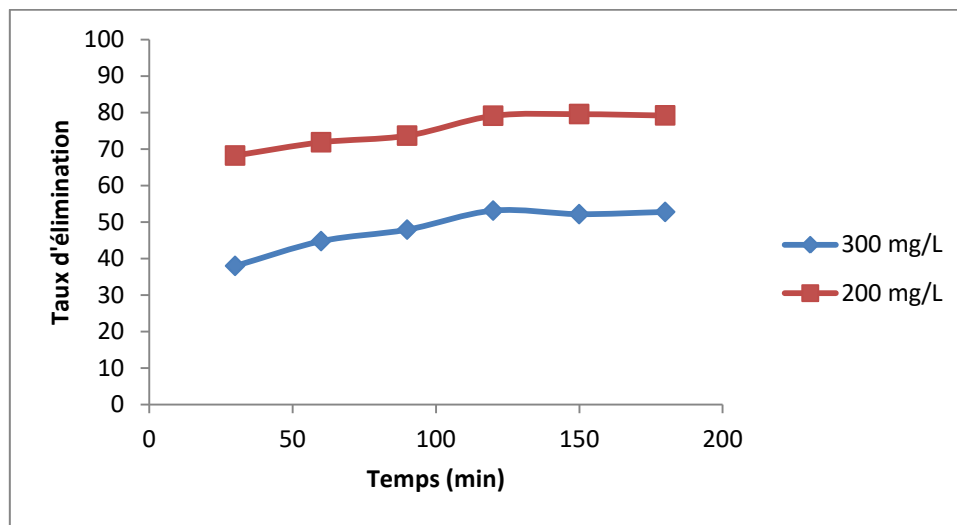
Dans une série de béchers, on introduit successivement 0,025g du biosorbant et 25 mL de la solution préparée.

L'ensemble est agité à des temps d'agitation allant de 30 à 180 minutes, puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.2 et représentés graphiquement sur la figure II.4.

**Tableau II.2.** Etude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption du VM par les coquilles de noix.

Temps (min)	30	60	90	120	150	180
<b>C<sub>0</sub>=200 (mg/L)</b>						
<b>C<sub>e</sub> (mg/L)</b>	186,04	165,69	156,25	140,625	143,53	141,71
<b>Taux (%) d'élimination</b>	37,98	44,76	47,91	53,125	52,15	52,76
<b>C<sub>0</sub>=300 (mg/L)</b>						
<b>C<sub>e</sub> (mg/L)</b>	63,59	56,322	52,68	41,787	40,87	41,60
<b>Taux (%) d'élimination</b>	68,20	71,83	73,65	79,10	79,56	79,19



**Figure II.4.** Evolution du taux d'élimination en fonction du temps.

On constate d'après la figure II.4 que le taux d'élimination du VM augmente avec le temps, jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le biosorbant et la solution de colorant.

Le temps nécessaire pour atteindre cet état d'équilibre est égal à 2 heures pour les deux concentrations étudiées.

Toutes les expériences d'adsorption suivantes auront un temps de contact adsorbant /adsorbat de 2 heures.

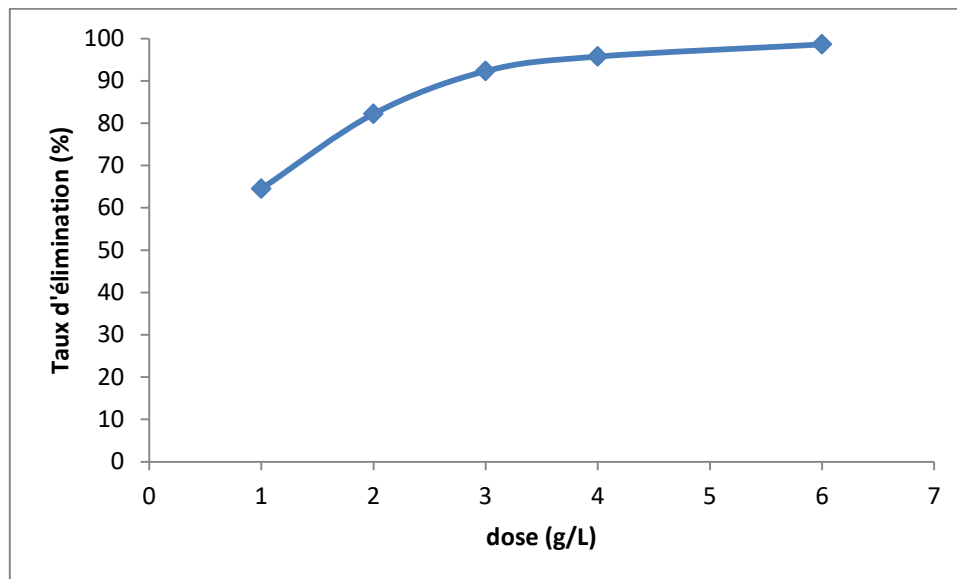
#### **II.5.4. Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption**

On introduit dans une série de béchers contenant successivement des masses de 0,025 ; 0,05 ; 0,075 ; 0,1 ; 0,150 grammes de notre biosorbant, 25 mL de la solution du polluant de concentration de 300 mg/L. L'ensemble est agité pendant 2 heures puis centrifugé et analysé par un spectrophotomètre.

Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau II.3 et représentés graphiquement sur la figure II.4.

**Tableau II.3.** Effet de la dose du biosorbant sur l'adsorption du VM ( $C_0=300$  mg/L)

Dose (g/L)	1	2	3	4	6
Ce (mg/L)	106,46	53,41	23,03	12,71	4,10
Taux d'élimination (%)	64,51	82,19	92,32	95,76	98,63

**Figure II.5.** Taux d'élimination du VM en fonction de la dose du biosorbant.

La figure II.5 montre qu'une augmentation dans la masse du biosorbant cause l'augmentation du taux d'élimination, et que le taux maximal d'adsorption du violet de méthyle est atteint pour une dose de biosorbant égale à 6 g/L.

Par conséquent, on va utiliser cette nouvelle dose pour toutes les expériences d'adsorption suivantes.

### II.5.5. Effet du pH sur le processus d'adsorption

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [20, 21,22].

Dans le but d'étudier l'influence du pH de la solution sur la capacité d'adsorption, on a mis en contact, dans une série de béchers, successivement 0,15 g de biosorbant avec 25 mL de solutions à différents pH. Le pH de ces solutions varie entre 2 et 11. L'ajustement du pH

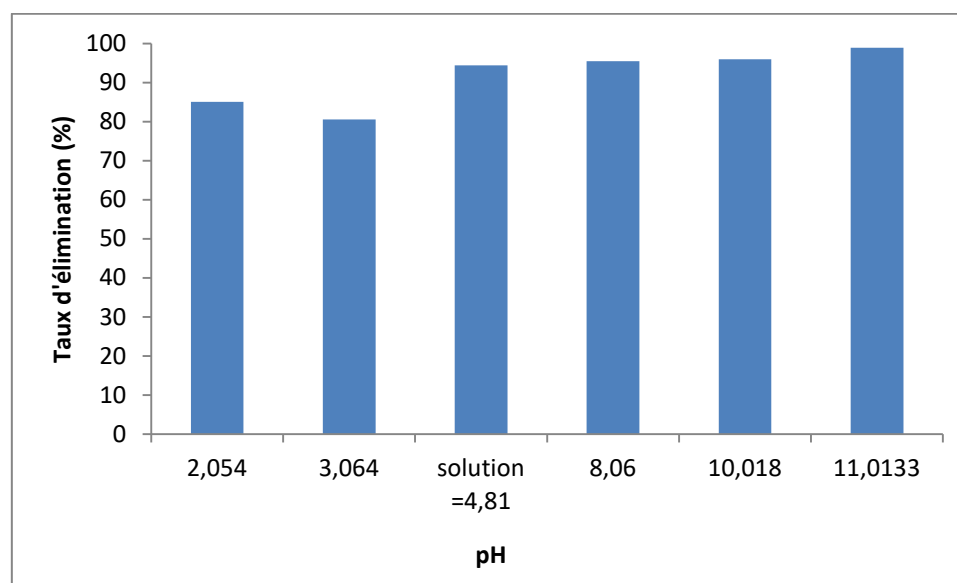
est fait avec l'acide chlorhydrique pour les pH acides et l'hydroxyde de sodium pour les pH basiques.

Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment, puis filtré et analysé par un spectrophotomètre à la longueur d'onde 587 nm.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II.4 et représentés graphiquement dans la figure II.6.

**Tableau II.4.** Effet du pH sur l'adsorption du VM par les CN ( $C_0 = 450$  mg/L).

<b>pH</b>	2,054	3,063	4,81	8,06	10,01	11,01
<b>Ce</b>	67,44	87,5	25,21	20,49	18,24	5,05
<b>Taux (%) d'élimination</b>	85,01	80,55	94,39	95,44	95,94	98,87



**Figure II.6.** Evolution du taux d'élimination en fonction du pH.

D'après la figure II.6 on constate les meilleurs taux d'élimination sont obtenus d'une manière générale à des pH basiques, et que le taux d'élimination atteint son maximum à un pH égal à 11.

Le Violet de méthyle est un colorant cationique, la charge positive du colorant est attribuée à un atome d'azote protoné dans sa structure [23].

Le point de charge zéro est le pH auquel la charge de la surface de l'adsorbant devient neutre. Pour des valeurs de pH inférieures au  $pH_{pzc}$  la surface de l'adsorbant est chargée positivement et négativement pour des valeurs de pH supérieures au  $pH_{pzc}$ . Pour les coquilles de noix, le  $pH_{pzc}$  est égal à 6,42 [24] ceci explique les meilleurs taux d'élimination à pH basiques.

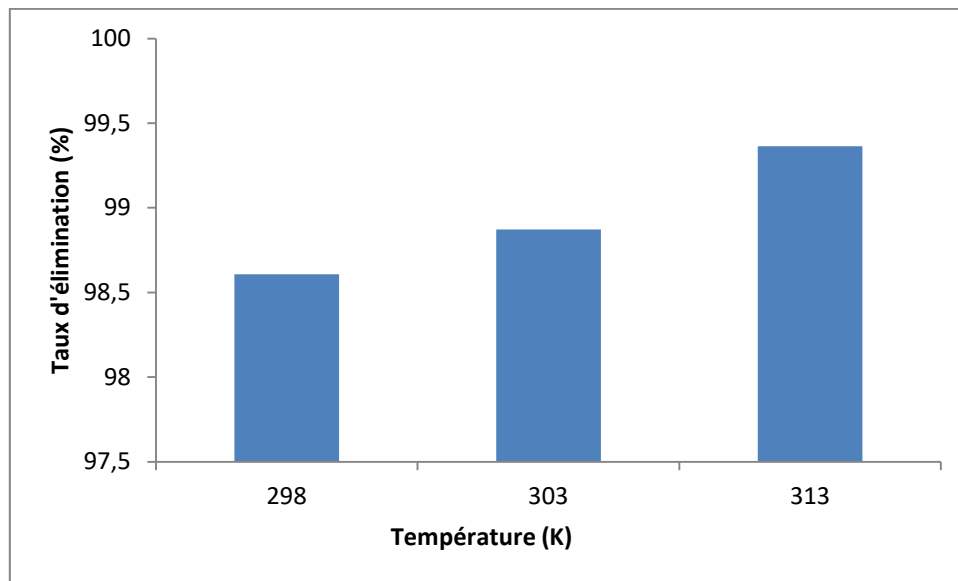
### II.5.6. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du polluant par le biosorbant, des flacons contenant 25 mL de solutions de VM de concentration et de pH connus auxquelles nous avons ajouté 0,15g de biosorbant, sont placés dans un bain-marie muni d'un thermostat permettant de régler la température (25, 30, 40 °C), l'ensemble est agité pendant deux heures puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans le tableau II.5 et représentés sur la figure II.7.

**Tableau II.5.** Effet de la température sur l'adsorption du VM par les CN ( $C_0=600\text{mg/L}$ ).

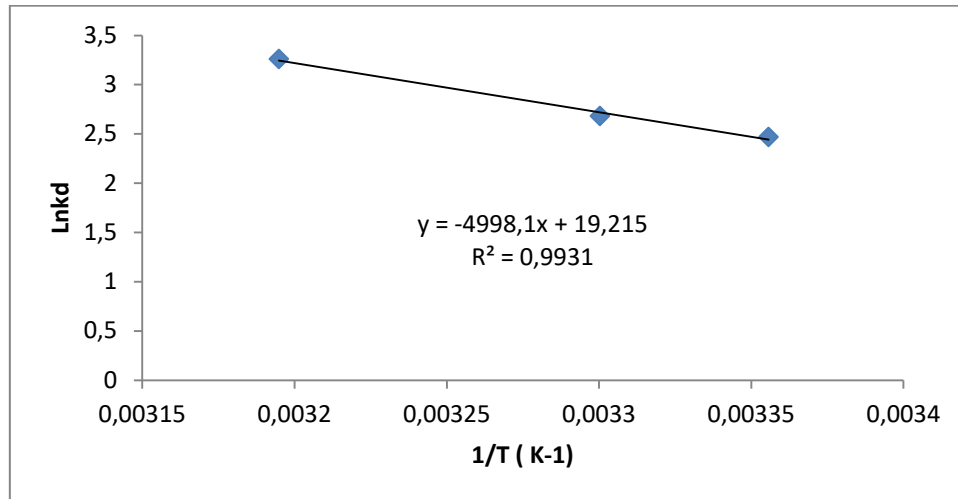
Température (K)	298	303	313
$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$	0,0034	0,0033	0,0032
Taux (%) d'élimination	98,60	98,87	99,36
$\text{Ln } k_d$	2,46	2,68	3,25



**Figure II.7.** Taux d'élimination du VM en fonction de la température.

D'après cet histogramme, on peut déduire que la température améliore la capacité d'adsorption des CN. En effet, lorsque la température augmente, on assiste à une augmentation du taux d'élimination du colorant. Pour confirmer ces résultats, on a calculé les paramètres thermodynamiques ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$ ) liés au processus d'adsorption et le coefficient de distribution  $K_d$ .

Le tracé de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ , pour l'ensemble des échantillons, est représenté sur la figure II.8.



**Figure II.8.** Evolution de Lnkd en fonction de 1/T.

A partir du tracé de la figure II.8  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont déduites respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Le tableau II.6 regroupe les grandeurs thermodynamiques.

**Tableau II.6.** Paramètres thermodynamiques d'adsorption ( $C_0=600\text{mg/L}$ ).

Equation	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)			$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol.K)
	298 K	303 K	313 K		
Y= -4998,1x +19,215	-6,05	-6,85	-8,45	41,55	0.16

Les valeurs négatives de l'énergie libre,  $\Delta G$ , impliquent la spontanéité du processus d'élimination du violet de méthyle. Les valeurs de  $\Delta G$  diminuent avec l'augmentation de la température, ce qui prouve que la meilleure adsorption est obtenue à haute température.

Les valeurs positives de  $\Delta S$  impliquent que les molécules de VM adsorbées à l'interface solide-liquide sont moins ordonnées.

Les valeurs positives de  $\Delta H$  indiquent que l'adsorption du VM est endothermique. L'adsorption est ainsi favorisée par une élévation de la température, La valeur de l'enthalpie est supérieure à 40 KJ/mol, ce qui signifie que l'adsorption du VM par les CN est de nature chimique.

### II.5.7. Isothermes d'adsorption

Dans une série de béchers, nous avons introduit successivement la quantité optimisée du biosorbant et 25 mL de solutions filles, de concentrations qui varient entre 300 et 1800 mg/L. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé. On calcule ensuite la quantité adsorbée ( $x/m$ ) qui est déterminée par l'équation suivante :

$$x/m=(C_0-C_e).V/m$$

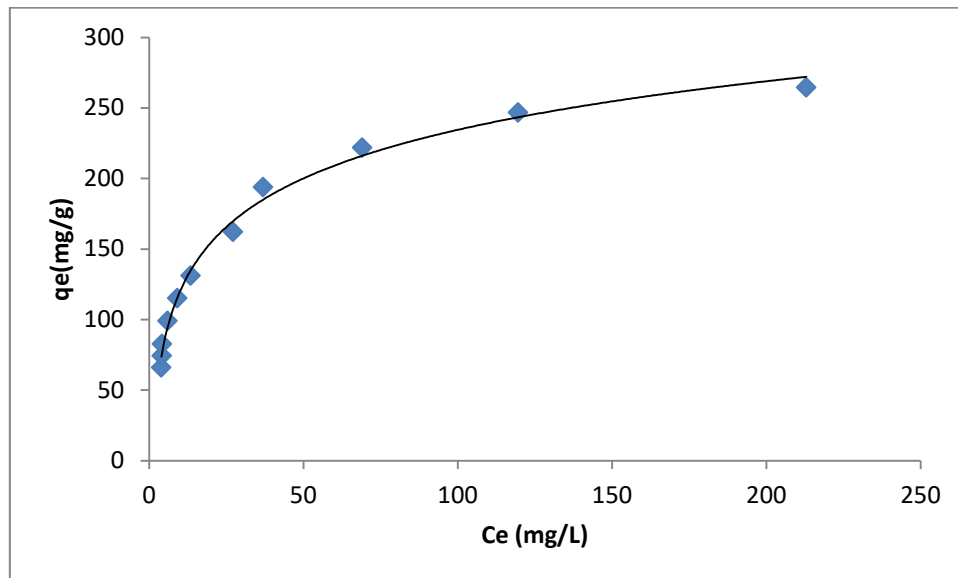
Où

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

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L).

V: Volume d'adsorbant (L).

m: Masse de l'adsorbant (g).



**Figure II.9.** Isotherme d'adsorption du violet de méthyle par les CN.

D'après la figure II.9 et selon la classification de Giles et coll., l'isotherme obtenue est du type L, et la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration du polluant jusqu'à atteindre un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation d'une monocouche.

- **Application du modèle de Freundlich et de Langmuir**

Pour quantifier la capacité d'adsorption des CN pour le violet du méthyle, les données d'adsorption sont traitées selon l'équation linéaire de Freundlich et de Langmuir.

Les courbes du modèle de Langmuir et de Freundlich sont représentées sur les figures II.10 et II.11.

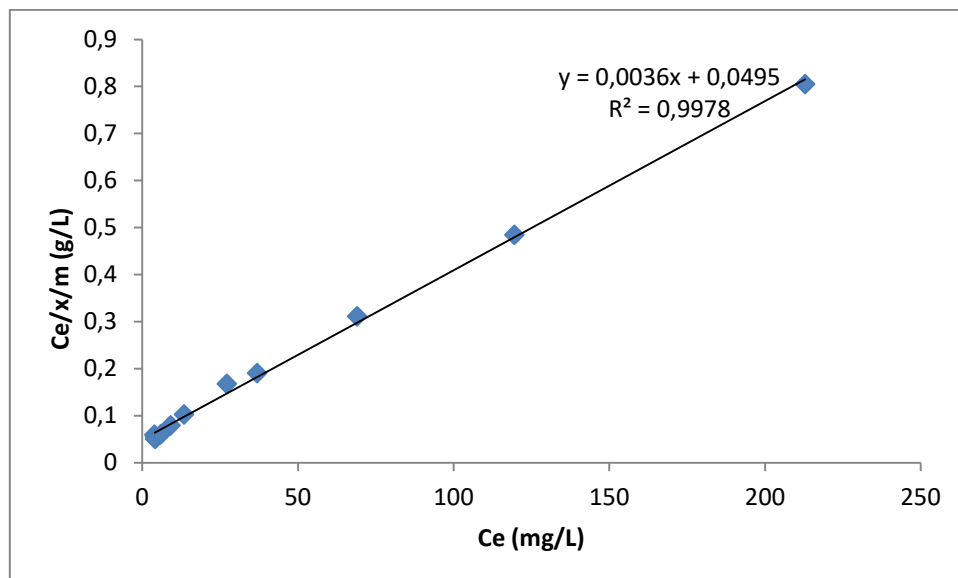


Figure II. 10. Isotherme de Langmuir linéarisée pour l'adsorption du VM par les CN.

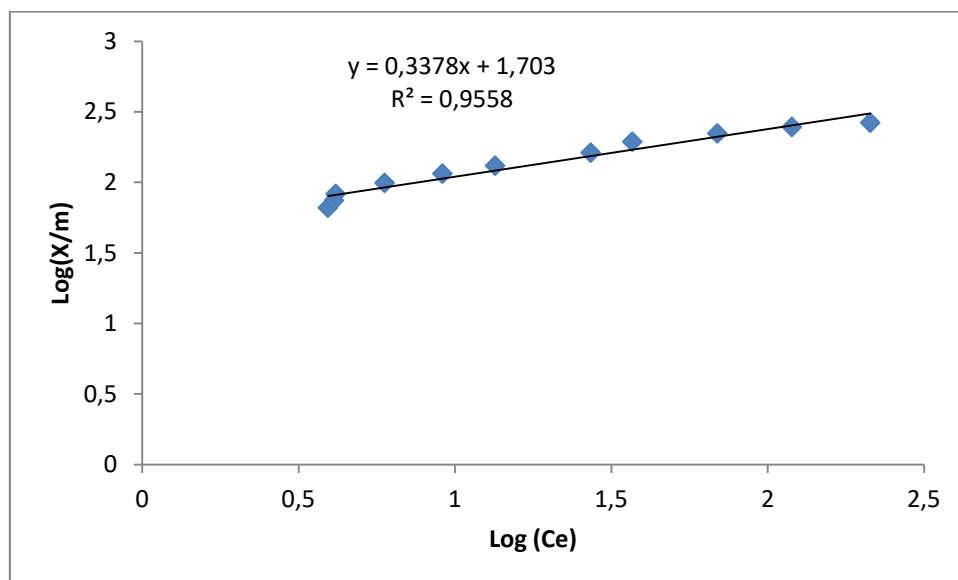


Figure II.11. Isotherme de Freundlich linéarisée pour l'adsorption du VM par les CN.

A partir des modèles tracés dans les figures II.10 et II.11, on a pu calculer les constantes des modèles Langmuir et Freundlich. Les valeurs de ces constantes sont rassemblées dans le tableau II.7.

**Tableau II.7.** Constantes de Freundlich et Langmuir.

Violet de méthyle					
Freundlich			Langmuir		
$Y=0,3378 X+1,703$			$Y=0,0036X+0,0495$		
n	$K_f$	$R^2$	b (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$
2,96	50,24	0,9558	277,77	0,073	0,9978

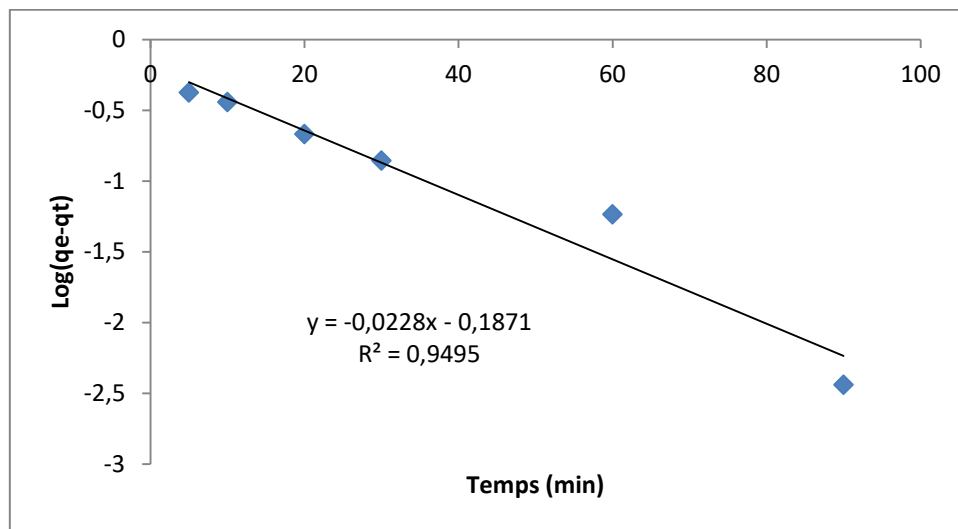
D'après les valeurs des coefficients de détermination montrées dans le tableau ci-dessus, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir est le mieux adapté à nos résultats expérimentaux. La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite permettent de déterminer la capacité maximale d'adsorption b ainsi que la constante  $K_L$  pour le biosorbant étudié.

### II.5.8. Cinétique d'adsorption

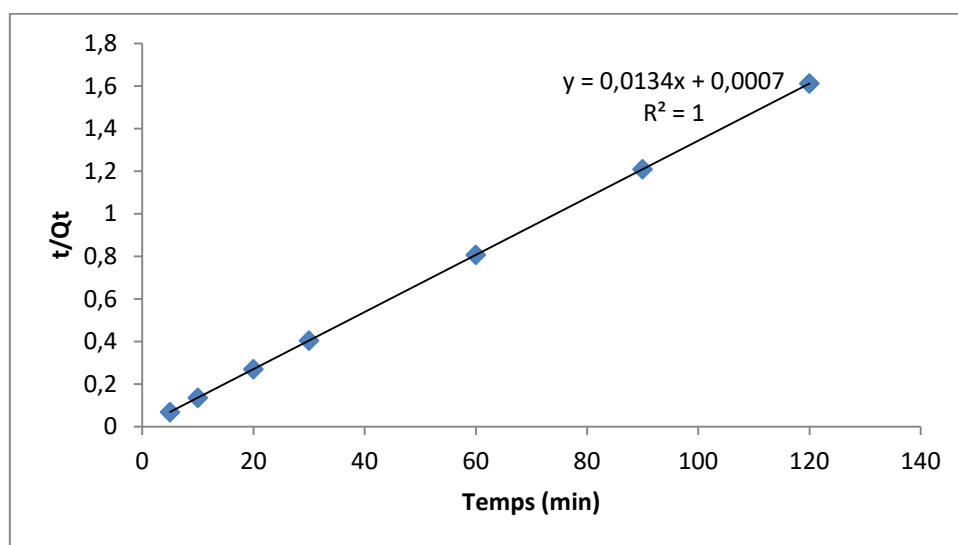
Deux modèles cinétiques sont pris en considération afin d'étudier le processus d'adsorption. Il s'agit d'effectuer les tests d'adsorption en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec la dose et le pH optimums trouvés.

La cinétique d'adsorption a été étudiée en appliquant les modèles de pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures II.12 et II.13 et regroupés dans le tableau II.8.



**Figure II.12.** Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption du VM par les CN.



**Figure II.13.** Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption du VM par les CN.

A partir des modèles tracés dans les figures II.12 et II.13, on a pu calculer les paramètres cinétiques des modèles étudiés. Les valeurs de ces paramètres sont rassemblées dans le tableau II.8.

**Tableau II.8.** Paramètres cinétiques d'adsorption ( $C_0 = 450$  mg/L).

Système		Coquilles de noix
$C_0$ (mg/L)		450
$q_{exp}$ (mg/g)		74 ,47
Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre	$q_e$ (calc) (mg/g)	0,650
	$K_1$ <sup>-1</sup> (min )	0,0525
	$R^2$	0,95
Pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre	$q_e$ (calc) (mg/g)	74 ,62
	$K_2$ (g/mg.min)	0,256
	$h$ (mg/g.min)	1428,57
	$R^2$	1

D'après ces résultats, on remarque que l'application du modèle de pseudo-premier ordre donne un coefficient de détermination ( $R^2$ ) égal à 0,95 et que la quantité fixée par gramme de biosorbant calculée ne correspond pas à celle trouvée expérimentalement. Donc l'adsorption du polluant par les coquilles de noix n'est pas un processus de pseudo-premier ordre ; par contre le coefficient de détermination ( $R^2$ ) du pseudo-second ordre est élevé, égal à 1, et la quantité adsorbée calculée est presque égale à celle trouvée expérimentalement. On peut conclure alors que l'adsorption suit bien le modèle du pseudo-second ordre.

# Conclusion générale

### Conclusion générale

Cette étude qui rentre dans le cadre de la dépollution des eaux a eu pour objectif d'étudier la réactivité et l'efficacité d'un biosorbant dans le processus d'adsorption d'un colorant textile, le violet de méthyle.

Les coquilles de noix sont le biosorbant étudié, nous avons commencé par caractériser leur surface en faisant une analyse infrarouge à transformée de Fourier. L'analyse a montré que les coquilles de noix étaient constituées de polysaccharides.

L'étude des facteurs (temps, dose et pH), qui ont une influence sur le phénomène d'adsorption, a montré que les meilleurs taux d'élimination sont obtenus pour un temps de contact adsorbat/adsorbant de 2 heures, une dose de CN de 6g/L et pour une solution de VM à pH basique égal à 11.

Le comportement thermodynamique a révélé que l'adsorption du VM par les coquilles de noix est spontanée.

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le modèle qui décrit le mieux la cinétique d'adsorption du colorant violet de méthyle par les coquilles de noix.

D'après la classification de Giles et Coll., l'adsorption étudiée est de type L. L'isotherme qui la décrit le mieux est le modèle de Langmuir, avec un coefficient de détermination  $R^2$  supérieur à 0,99. La capacité maximale d'adsorption des coquilles de noix pour le violet de méthyle est de 277 mg/g.

D'après les résultats obtenus, on peut dire que les coquilles de noix ont un grand pouvoir adsorbant et on suggère de faire des études similaires avec d'autres colorants.

# **Références bibliographiques**

### Références bibliographiques

- [1] S. CHETIOUI, Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse, mémoire de magister en chimie, option : cristalochimie, université de Constantine (2010).
- [2] M.A. MADANI, Adsorption d'un colorant basique (bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), mémoire de master en génie des procédés, option : génie chimique, université de Biskra (2014).
- [3] L.M. SUN, F.MEUNIER, N. BRODU, M. H. MANERO, Adsorption- aspects théoriques, techniques de l'ingénieur décembre 2016.
- [4] R. PAPIN, Adsorption, technique de l'ingénieur génie des procédés, 1965.
- [5] S. TEBESSI, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif, mémoire de master en chimie, option : génie des matériaux, université de Oum El Bouaghi (2011).
- [6] A.S. DJOUHER, Adsorption d'un colorant sur un matériau naturel, mémoire de master en chimie, option : chimie physique, université de Tizi-Ouzou (2018).
- [7] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* . 1898
- [8] C. TRAVIS, E.L. ETNIER , 'A survey of sorption relationships for reactive solutes'. journal of environmental quality,(1981).
- [9] S. SAOUDI, O. HAMOUMA, Adsorption d'un colorant basique, bleu de méthylène sur une argile acidifiée, mémoire de master
- [10] M.B. SLASLI, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approche théorique et expérimentale, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel (2002).
- [11] C.J. RADKE, J.M. PRAUSNITZ, Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on activated carbon, industrial engineering and chemistry research; (1972).
- [12] V. PONEC, Z. KNOR, S. CERNY, Adsorption on solids, Butterworths Group, London (1974).
- [13] K. ARZANI, H. MANSOURI-ARDAKAN et al., Morphological variation among Persian walnut (*Juglans regia*) genotypes from central Iran , New Zealand journal of crop and horticultural science, vol. 36, 2008.

- [14] L. LAFURIE, Noix trésor pour la santé (article), sur le site : le journal des femmes, (2019). <https://sante.journaldesfemmes.fr/fiches-sante-du-quotidien/2537722-noix-bienfaits-sante-cerveau-libido-contre-indications/>
- [15] A. CHRISTOPHI, 9 conseils pour recycler les coquilles de noix au jardin (article), sur le site : maison&travaux (2020). <https://monjardinmamaison.maison-travaux.fr/mon-jardin-ma-maison/conseils-jardinage/recycler-coquilles-de-noix-au-jardin-299494.html#item=1>
- [16] M. SAIDI, M. TEBZI, Dégradation photocatalytique du méthyle violet 2B en solution aqueuse, mémoire de master en chimie, option : chimie inorganique et environnement, université de Tlemcen (2017).
- [17] G. MAGAMON, Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre-post décharges et précurseurs organosilicés cas du 2-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), thèse de doctorat en énergie mécanique matériaux, option : sciences des matériaux, université de Lorraine (2016).
- [18] F. BENAOUN, Caractérisation Structurale et Potentiel Biologique des Polysaccharides issus de *Plantago notata* Lagasca (Plantaginaceae) et *Urginea noctiflora* Batt. et Trab. (Liliaceae), thèse de doctorat en biologie et santé, université de Ouargla (2017).
- [19] F. DENAT, Spectroscopie UV-visible, ICMUB UMR 5260.
- [20] F.A. BATZIAS, D.K. SIDIRAS, Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *journal of hazardous materials* 149 (2007).
- [21] S. ELBARIJI, M. ELAMINE, H. ELJAZOULI, H. KABLI, A. LACHERAI, A. ALBOURINE, Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. *C. R. Chimie* 9 (2006)
- [22] P. PENGTHAMKEERATI, T. SATAPANAJARU, O. SINGCHAN, Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash, *journal of hazardous materials* 153 (2008).
- [23] M. GHAEDI, M. R. RAHIMI, A.M. GHAEDI, I. TYAGI, S. AGARWAL, V.K. GUPTA, Application of least squares support vector regression and linear multiple regression for modeling removal of methyl orange onto tin oxide nanoparticles loaded on activated carbon and activated carbon prepared from *Pistacia atlantica* wood, *journal of colloid and interface science* 461 (2016).
- [24] M. BANERJEEA, R. K. BASUA, S. K. DAS, Cr(VI) adsorption by a green adsorbent walnut shell : adsorption studies, regeneration studies, scale-up design and economic feasibility, process safety and environment protection (2018).