



UNIVERSITE
JEAN LOROUGNON GUEDE

UFR ENVIRONNEMENT

REPUBLIQUE DE CÔTE D'IVOIRE

Union-Discipline-Travail

Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

ANNEE ACADEMIQUE :
2018-2019

N° D'ORDRE : 0267 / 2020

N° CARTE D'ETUDIANT :
CI0414002483

LABORATOIRE :
DES SCIENCES ET
TECHNOLOGIE DE
L'ENVIRONNEMENT
(LSTE)

MASTER

PHYSIQUE-CHIMIE APPLIQUEE

Option : Environnement

THEME :

**Etude expérimentale de l'adsorption du méthyle
rouge sur du charbon issu de la coque de la
cabosse de cacao**

Présenté par :

VROH Bi Tizié Packson

JURY

Président : M. KOUADIO Yatty JUSTIN, Professeur Titulaire,
Université Jean LOROUGNON GUEDE

Directeur : M. TRAORE KARIM SORY, Professeur Titulaire,
Université Nangui Abrogoua

Encadreur : M. KOUADIO David Léonce, Maître-Assistant,
Université Jean LOROUGNON GUEDE

Examineur : M. YAPI Yapo Hermann Aristide, Maître-Assistant,
Université Jean LOROUGNON GUEDE

Soutenu publiquement
le : 10 / 06 / 2020

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES.....	i
DEDICACE.....	iv
REMERCIEMENTS	v
LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS.....	vi
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	viii
INTRODUCTION.....	1
PARTIE I : GENERALITES	4
I.1. GENERALITES SUR LES COLORANTS.....	5
I.1.1. Définition	5
I.1.2. Classification des colorants.....	5
I.1.2.1. Classification chimique.....	6
I.1.2.2. Classification tinctoriale.....	8
I.1.3. Colorant étudié : Le méthyle rouge.....	8
I.1.3.1. Propriétés chimiques du rouge de méthyle	9
I.1.3.2. Propriétés physiques du rouge de méthyle.....	Erreur ! Signet non défini.
I.1.3.3. Dosage du rouge de méthyle	9
I.1.3.4. Toxicité des colorants azoïques	Erreur ! Signet non défini.
I.2. GENERALITES SUR LES CABOSSES DE CACAO	10
I.2.1. Origine du cacao	10
I.2.2. Production de cacao en côte d'ivoire	14
I.2.3. Coques de cabosse de cacao.....	16
I.3. GENERALITES SUR LES ADSORBANTS	17
I.3.1. Définition	17
I.3.2. Principaux types d'adsorbants.....	18
I.3.3. Adsorbant étudié : le charbon brut.....	18
I.3.3.1. Définition	18
I.3.3.2. Composition des charbons	19
I.4. GENERALITES SUR L' ADSORPTION.....	20
I.4.1. Définition	20
I.4.2. Différents types d'adsorption.....	20

I.4.2.1. Adsorption physique (physisorption).....	20
I.4.2.2. Adsorption chimique (chimisorption).....	20
I.4.3. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	20
I.4.3.1. La quantité de matière de l'adsorbat	21
I.4.3.2. Le pH du milieu d'adsorption	21
I.4.4. Etude du mécanisme d'adsorption	21
I.4.4.1. Etapes d'adsorption.....	21
I.4.4.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption	22
I.4.4.3.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	23
I.4.4.3.2. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre	23
I.4.4.3.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	23
I.4.4.3.4. Modèle cinétique d'Elovich	24
I.4.5. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	24
I.4.5.1. Modèle d'isotherme de Freundlich	24
I.4.5.2. Modèle de Langmuir	24
I.4.5.3. Modèle d'isotherme d'Elovich.....	25
PARTIE II : MATERIEL ET METHODES	26
II.1. MATERIEL	27
II.1.1. Matériel technique	27
II.1.1.1. Verrerie de laboratoire et autres.....	27
II.1.1.2. Produits chimiques.....	27
II.1.1.3. Appareils.....	28
II.1.2. Matériel biologique.....	28
II.2. METHODES	29
II.2.1. Méthode de collecte et de prétraitement des coques.....	29
II.2.2. Méthode de préparation des charbons bruts.....	29
II.2.3. Préparations des solutions.....	30
II.2.3.1. Préparation de la solution mère de rouge de méthyle	30
II.2.3.2. Préparation des solutions étalons	30
II.2.3.3. Préparation de la solution d'acide chloridrique (0,1M)	30
II.2.3.4. Préparation de la solution de soude (0,1M)	30
II.2.4. Méthodes de dosage.....	30
II.2.4.1. Mesure de pH du milieu réactionnel.....	30
II.2.4.2. Dosage du rouge de méthyle.....	31
II.2.5. Etude cinétique d'adsorption du rouge de méthyle : temps d'équilibre et quantité adsorbée	32

II.2.6. Etude de quelques paramètres d'adsorption	33
II.2.6.1. L'effet de la quantité de matière de l'adsorbat	33
II.2.6.2. Effet du pH du milieu d'adsorption	33
II.2.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption	34
II.2.7.1. Modèle pseudo-premier ordre	34
II.2.7.2. Modèle de pseudo-deuxième ordre	34
II.2.7.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire	34
II.2.7.4. Modèle cinétique d'Elovich	35
II.2.8. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	35
II.2.8.1. Modèle d'isotherme de Langmuir	35
II.2.8.2. Modèle d'isotherme de Freundlich	36
II.2.8.3. Modèle d'isotherme d'Elovich	37
PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	38
III.1. Cinétique d'adsorption	39
III.2. Influence de quelques paramètres d'adsorption	40
III.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption du méthyle rouge	41
III.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	45
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	49
REFERENCES	51

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail aux plus chères personnes :

A ma très chère mère qui est ma source éternelle, de force, de courage et de motivation et qui n'a jamais cessé d'inonder ma soif de tendresse, d'amour et de compréhension.

A mon père qui a tout fait pour que je trouve le chemin de ma vie.

A toute ma famille.

A mes meilleures amies.

A tous mes amis.

A tous mes collègues.

A tous ceux que j'aime.

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, il m'est très agréable d'exprimer mes sincères remerciements non seulement à tous ceux qui m'ont accompagné, mais aussi à ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Je tiens à remercier tout d'abord le Professeur **TIDOU Abiba Sanogo** Epouse **KONE**, Présidente de l'Université Jean Lorougnon GUEDE, de m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette étude.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Docteur **KOUASSI Kouakou Lazare**, Maître de Conférences et Directeur de l'UFR Environnement à l'Université Jean Lorougnon GUEDE de Daloa, pour avoir permis mon inscription dans ladite UFR.

A M. **DIBI Brou**, Maître de Conférences et Directeur du laboratoire de Chimie des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) ; Mercie à vous pour m'avoir permis de réaliser ce mémoire dans les meilleures conditions.

Je voudrais adresser mes remerciements à Monsieur **TRAORE Karim Sory**, Professeur Titulaire à l'Université Nangui Abrogoua, pour avoir accepté la direction scientifique de ce travail. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.

Ce travail a été réalisé sous l'encadrement de Monsieur **KOUADIO David Léonce**, Maître-Assistant à l'Université Jean Lorougnon GUEDE, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger ce mémoire, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses durant la réalisation de ce travail de recherche. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

A M. **KOUADIO Yatty Justin**, Professeur Titulaire, mercie à vous pour avoir accepté de présider le jury de soutenance et aussi pour ses conseils et sa simplicité.

A M. **KOUAME Yao Francis**, Maître-assistant à l'Université Jean Lorougnon GUEDE pour avoir accepté d'examiner le mémoire en vue de son amélioration et aussi pour sa rigueur dans le travail.

Ma reconnaissance est également adressée à tous les enseignants de l'Université Jean Lorougnon GUEDE de Daloa qui ont contribué à ma formation.

A l'issu de ce travail, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à ma famille, à mes collègues au Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, à mes collègues à l'Université Jean Lorougnon GUEDE et à toutes les personnes qui m'ont aidé, pour mener à bien ce mémoire.

LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS

BCEAO : Banque Centrale de Etats de l'Afrique de l'Ouest

CBG : Charbon Brut en Grain

IUPAC : Union Internationale de Chimie Appliquée

LSTE : Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

PCB : Polychlorobiphényle

pH : Potentiel d'Hydrogène

RM : Rouge de Méthyle

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	5
Tableau II: Classification chimique des colorants synthétiques	7
Tableau III : Les différents colorants utilisés dans les opérations de coloration du textile	8
Tableau IV : Caractéristiques physiques du colorant rouge de méthyle.....	9
Tableau V : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.	18
Tableau VI : Données de l'étalonnage pour le dosage du rouge de méthyle en eau distillée.....	32
Tableau VII : Paramètres de la cinétique d'adsorption du méthyle rouge sur du charbon brut en grain.	44
Tableau VIII : Paramètres de l'isotherme d'adsorption du méthyle rouge sur du charbon brut en grain.	47

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Structure chimique du rouge de méthyle	9
Figure 2 : Architecture générale de cacaoyer	12
Figure 3 : Jeune plante de cacaoyer.....	12
Figure 4 : Inflorescence de cacaoyer portée sur le tronc.....	13
Figure 5 : Représentation schématique d'une fleur de cacaoyer.....	13
Figure 6 : Une chérelle de cacao.....	14
Figure 7 : Disposition des fèves à l'intérieure de la cabosse de cacao.....	14
Figure 8 : Photographie des cacaoyers	16
Figure 9 : Coques de cabosses de cacao.....	17
Figure 10 : Schéma expliquant le phénomène d'adsorption.....	22
Figure 11 : Verrerie utilisée dans la préparation des charbons.....	29
Figure 12 : coques de cabosse de cacao broyées.....	28
Figure 13 : Appareils utilisés pour la préparation des charbons.....	28
Figure 14 : Courbe d'étalonnage pour le dosage du méthyle rouge par spectrophotométrie UV-Visible.	32
Figure 15 : Evolution la quantité adsorbée du méthyle rouge par le charbon brut en fonction du temps de contact à $C_0=17\text{mg/L}$, à $\text{pH}=5,30$ et à la température ambiante 20°C	39
Figure 16 : Evolution de la quantité adsorbée du rouge de méthyle sur le charbon brut en grain.	40
Figure 17 : Evolution de la quantité du rouge de méthyle adsorbée sur le charbon brut en grain en fonction du pH.....	411
Figure 18 : Modèle du pseudo-premier ordre de l'adsorption de rouge de méthyle sur du charbon brut en grain.....	42
Figure 19 : Modèle pseudo deuxième ordre de l'adsorption de rouge de méthyle sur du charbon brut en grain.....	42
Figure 20 : Modèle de la diffusion intra particulaire de l'adsorption de rouge de méthyle sur du chabon brut en grain.	43
Figure 21 : Modèle cinétique d'Elovich de l'adsorption de rouge de méthyle sur du charbon brut en grain.....	43
Figure 22 : Modélisation de l'isotherme de l'adsorption de rouge de méthyle sur du charbon brut en grain par l'équation de Langmuir	46
Figure 23 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du rouge de méthyle sur le charbon brut en grain par l'équation de Freundlich.....	46

Figure 24 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du rouge de méthyle sur le charbon brut en grain par l'équation d'Elovich..... 47

INTRODUCTION

La pollution de l'environnement tels que la pollution des eaux par de multiples substances chimiques, l'émission de certains gaz dans l'air et le rejet des effluents toxiques dans la nature, reste une préoccupation majeure pour l'écosystème. En Côte d'Ivoire, des traces de métaux lourds, de pesticides, de polychlorobiphényles (PCB) ont été trouvés dans les poissons de la lagune Ebrié et de Grand-Lahou (Adingra *et al.*, 2012 ; Hampoh *et al.*, 2014). De plus, l'absence de système de protection des eaux naturelles face à ces nombreuses pollutions peut contribuer à la dégradation de la qualité de ces eaux et à l'augmentation de certains micropolluants minéraux et organiques indésirables dans les eaux destinées à la consommation (Afoufou & Achour, 2002). En effet, les travaux de Traoré *et al.* (2002) ont montré que le lait maternel des femmes de la zone de Buyo contient des résidus de pesticides organochlorés. D'ailleurs, selon l'Organisation mondiale de la santé (OMS) 24% des maladies actuelles dans le monde peuvent être attribuées à la pollution environnementale (Maamri, 2017). C'est pourquoi, des solutions appropriées pour y remédier ont été recherchées au cours des dernières années et demeurent un impératif. C'est ainsi que de nombreuses techniques comme la précipitation-coagulation, la filtration membranaire et la photodégradation ont été utilisées pour éliminer les contaminants environnementaux. Cependant certaines de ces méthodes sont complexes, génératrices de déchets chimiques ou toxiques et relativement coûteuses dans le processus de l'élimination des contaminants environnementaux (Bouafia, 2010). Ainsi, il est nécessaire de mettre en œuvre des procédés plus simples, moins coûteux et efficacement utilisables tels que l'adsorption. C'est dans cette optique que l'utilisation des matériaux adsorbants, en particulier le charbon, s'est avérée être cruciale et importante car elle est de faible coût. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules se fixent sur la surface de l'adsorbant par des liaisons faibles : forces de Van der Waals, interactions électrostatiques, liaisons hydrogène. Cette méthode utilise de nos jours des matériaux adsorbants, en particulier les charbons issus des déchets naturels d'origine biologique ou agricole souvent peu ou mal valorisés, mais facilement accessibles pour l'élimination des polluants dont les colorants (Benaissa, 2012). On appelle charbon tout adsorbant, obtenu par la combustion de pyrolyse et qui, de ce fait, possède un degré de fixation et de rétention de certaines molécules amenées à son contact. Un charbon est généralement caractérisé par sa surface spécifique et sa porosité développée lui conférant un pouvoir adsorbant. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail dont l'objectif principal est d'étudier expérimentalement l'adsorption du colorant rouge de méthyle sur du charbon brut issu des coques de cabosses de cacao. Pour mener à bien cette étude l'on s'est fixé les objectifs spécifiques suivants :

- Etudier quelques paramètres d'adsorption sur le charbon brut
- Modéliser la cinétique d'adsorption sur le charbon brut
- Modéliser l'isotherme d'adsorption sur le charbon brut.

Pour atteindre ces objectifs nous avons structuré notre étude en trois parties :

La première partie nous est consacrée à la synthèse bibliographique qui traite des généralités sur les colorants en particulier les colorants azoïques, le cacao, les adsorbants plus précisément le charbon et la technique d'adsorption.

La deuxième partie présente le matériel et les méthodes utilisées pour réaliser ce travail.

La troisième partie aborde les résultats de ce travail suivis de leurs discussions et de la conclusion puis, des perspectives subséquentes au présent travail sont dégagées dans le sens de la poursuite de cette thématique de recherche.

PARTIE I : GENERALITES

I.1. GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.1.1. Définition

Un colorant est un ensemble de composés organiques possédant deux grandes parties : une partie chromophore et une partie auxochrome.

Le chromophore représente le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles. Ainsi l'œil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées.

L'auxochrome est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. Suite à cela, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption. De plus, il permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur le support et peut améliorer la solubilité du colorant et peut être appliqué en milieu aqueux (Sophie *et al.*, 2012).

Tableau I: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (Yao-Tung *et al.*, 2008).

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (-C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =N-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=NH)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H
Méthine (-CH=NH)	Iode (I)

I.1.2. Classification des colorants

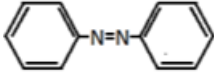
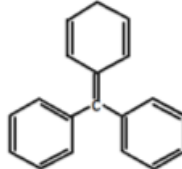
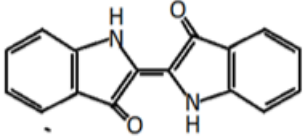
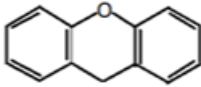
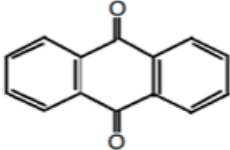
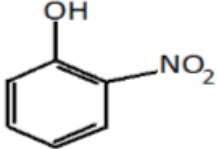
La classification des colorants la plus utilisée est celle du colour Index qui répertorie la majorité des colorants mis sur le marché. Elle comprend deux systèmes de classification

complémentaires : l'un basé sur le mode d'utilisation et d'application du colorant et l'autre décrit les structures chimiques des colorants.

I.1.2.1. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore. Les différentes classes de colorants synthétiques suivant leurs structures chimiques sont présentées dans le tableau II.

Tableau II: Classification chimique des colorants synthétiques (Tafer, 2007), (Sihem, 2007) et (Benaïssa, 2012).

Classe de colorant	Caractéristiques et application	Structure chimique de base
Azoïques	Ils présentent un groupement azoïque reliant deux noyaux	
Triphénylméthanes	Ils sont les plus anciens colorants synthétiques, dont la gamme de couleurs va du jaune au bleu, le rouge et le vert.	
Indigoïdes	De plus en plus utilisés pour la teinture indigo, ils tirent leur appellation dans l'indigo dont ils dérivent.	
Xanthènes	Ils sont dotés d'une intensité fluorescence et sont peu utilisés en tant que teinture	
Anthraquinoniques	Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le noyau chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.	
Nitrés et nitrosés	Leur structure moléculaire est caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO ₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).	

I.1.2.2. Classification tinctoriale

Tout comme le fabricant de matières colorantes, pour qui la classification chimique présente un intérêt, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue donc différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. Dans le tableau III sont présentées les différents colorants utilisés dans les opérations de coloration du textile.

Tableau III : Les différents colorants utilisés dans les opérations de coloration du textile (Demirbas, 2009).

Classe de colorant	Description
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à la cellulose sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	Non hydrosoluble
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De cuve	Insolubles dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexes chimiquement

I.1.3. Colorant étudié : Le méthyle rouge

I.1.3.1. Propriétés chimiques du rouge de méthyle

Le méthyle rouge est un colorant acide de la famille des colorants azoïques (Trabelsi, 2014). Les colorants azoïques sont les colorants synthétiques les plus utilisés (60 à 70%) par les industries, en raison du groupe azo qui leur confère une résistance à la lumière, aux acides, et aux bases (Mansour *et al.*, 2011). Sous conditions anaérobie ils sont réduits en amines aromatiques potentiellement dangereuses (Derradji, 2012).

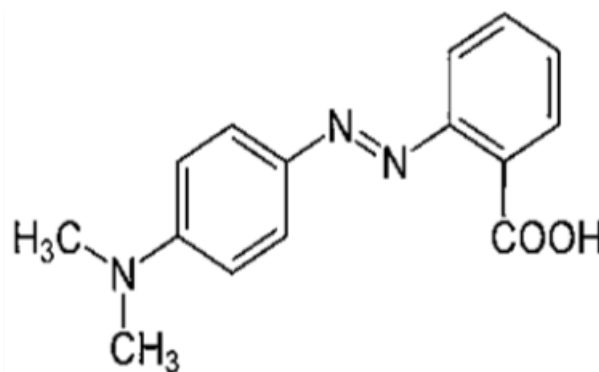


Figure 1 : Structure chimique du rouge de méthyle

I.1.3.2. Propriétés physiques du rouge de méthyle

Les caractéristiques physiques du colorant azoïque, rouge de méthyle sont consignées dans le tableau suivant.

Tableau IV : Caractéristiques physiques du colorant rouge de méthyle

Masse molaire	269,31g/mol
Solubilité dans l'eau	0,1g/L
Longueur d'onde d'adsorption par	523-526 nm
Aspect	Poudre cristalline rouge-violet, couleur rouge clair dans l'eau
pH	4,4-6,0

I.1.3.3. Dosage du rouge de méthyle

Les concentrations du rouge méthyle sont déterminées à partir de l'absorbance en U.V à des longueurs d'onde maximale de : $\lambda=523-526\text{nm}$, sur un spectrophotomètre d'adsorption UV-Visible de type Hach DR 1900.

I.1.3.4. Toxicité des colorants azoïques

Les colorants azoïques sont reconnus comme étant des colorants toxiques. Les colorants azoïques sont à l'origine du taux élevé de maladie du cancer de la vessie (IARC, 1982). En effet, une étude a démontré que l'accroissement du nombre de malades du cancer chez des ouvriers de l'industrie textile, après une exposition prolongée aux colorants azoïques (Rehn, 1895). Par ailleurs, une étude menée sur le recouplement des DL50 avec les classifications chimiques et les domaines d'application des colorants, prouve que les colorants synthétiques organiques les plus dangereux sont diazo et cationiques (Zollinger, 1987). De même des travaux ont montré le caractère cancérigène de ces colorants sur la santé humaine et animale (Tsuda *et al*, 2000). Ainsi, aux vues de leur toxicité, certains de ces colorants ont été retiré du marché, au nombre de ceux-ci l'azobenzène, l'amarante, la tartrazine et le rouge de cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme (IARC, 1982).

I.2. GENERALITES SUR LE CACAO

I.2.1. Origine et distribution géographique du cacaoyer

Le cacaoyer (*Theobroma cacao* L., Malvaceae) est originaire de l'Amérique du Sud et plus particulièrement du bassin amazonien (Motamayor, 2002). Il est principalement cultivé pour ses fruits dont sont extraites les fèves qui, après fermentation et séchage, donnent la pâte de cacao et ses dérivés qui servent notamment à l'industrie du chocolat. Le cacao a été domestiqué par les indiens d'Amérique Centrale au 16^{ème} siècle (Eskes & Lanaud, 1997). Les Mayas et les Aztèques sont les premiers à cultiver cette plante. Elle a été introduite en Afrique de l'Ouest, à partir du Ghana, 18^{ème} siècle (Braudeau, 1969). En Côte d'Ivoire son introduction s'est faite à la fin du 19^{ème} siècle au Sud-Est du pays (Deheuvels, 2003). Il existe trois variétés de cacaoyers : *Forastéro*, *Criollo* et *Trinitario*. Le *Forastéro* est le plus abondant dans le commerce mondial (70-75%) et se cultive en Afrique, au Brésil et en Equateur. Le *Criollo* donne un cacao plus fin et aromatique (5-18% de la production mondiale). Le *Trinitario* est un croisement entre les deux espèces précédentes et se cultive un peu partout dans le monde (Planche-Bart et Baryeh, 2003). Particulièrement en Côte d'ivoire, il existe une nouvelle variété de cacao (le cacao Mercedes). Cette variété générée offre une précocité de croissance et un rendement inégalé (Carlier,2016).

I.2.2. Position systématique du cacaoyer

Aussi appelé cacao, ou cacaotier, le cacaoyer (*Theobroma cacao* L.) selon la classification phylogénique ou classification Angiosperm Phylogeny Group (APG III) (Alverson *et al.*, 1999 ; Whitlock *et al.*, 2001) s'organise en :

Règne	: Plantae
Division	: Magnoliophyta
Classe	: Magnoliopsida
Ordre	: Malvales
Famille	: Sterculiacée
Genre	: <i>Theobroma</i>
Espèce	: <i>Theobroma cacao</i>

I.2.3. Caractéristiques botaniques du cacaoyer

Plusieurs auteurs dont Cuatrecasas (1964), Braudeau (1969), Wood & Lass (1989), Mossu (1990) se sont investis dans la description des aspects botanique, écologique, physiologique du cacaoyer. Il s'agit d'une plante pérenne qui se rencontre à l'état naturel dans les étages inférieurs des forêts tropicales humides de l'Amérique. Cette plante peut atteindre 12 à 15 m de hauteur à l'état sauvage. En plantation, les écartements pratiqués ne permettent à l'arbre que d'avoir une hauteur moyenne de 5 à 7 m. Une plantation bien conduite peut demeurer rentable au moins pendant 25 à 30 ans. Le cacaoyer est une plante diploïde avec $2n = 20$ chromosomes et essentiellement allogame. La floraison s'effectue par périodes successives qui dépendent des conditions environnementales et de l'état physiologique de la plante. On distingue un système radicalaire et un système aérien (figure 2) :

- Le système radicalaire est essentiellement constitué d'un pivot principal de 0,8 à 2m de long servant à la fixation de l'arbre et des racines latérales qui prennent naissance à la base du pivot.
- Le système aérien se constitue de branches, de feuilles et du tronc.

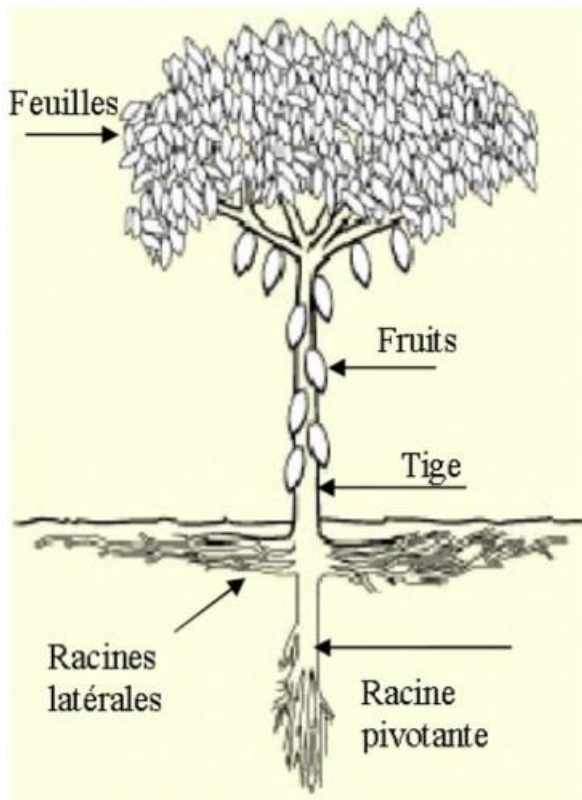


Figure 2 : Architecture générale de cacaoyer
(Demol, 2002)



Figure 3 : Jeune plante de cacaoyer
(Demol, 2002)

I.2.3.1. Racine

Après la germination de la graine, la racine prend la forme d'un pivot, qui donne naissance à des racines latérales. Celles-ci ne prennent développement important que dans la partie supérieure. Les racines latérales sont abondantes chez le jeune cacaoyer et se répartissent tous dans la couche superficielle du sol.

I.2.3.2. Tronc

La croissance en hauteur de la tige n'est pas continue. Vers l'âge de 18 mois, elle est interrompue. L'extrémité de la tige présente l'aspect caractéristique d'un massif de 5 bourgeons axillaires disposés en verticille et dont le développement donne naissance à cinq branches plagiotropes formant la couronne. Le bourgeon terminal disparaît à ce stade, mais il arrive fréquemment qu'un bourgeon axillaire en dessous des branches de la couronne se développe et donne une deuxième couronne. Quatre étapes peuvent ainsi se superposer à la tige initiale, mais seule la couronne supérieure reste en place et les autres disparaissent. La croissance des branches est indéfinie mais discontinue : Elle se fait par poussées foliaires successives séparées par des périodes de repos pendant lesquelles les bourgeons terminaux reprennent leur dormance.

I.2.3.3. Feuille

Les feuilles sont entières. Leur vie est égale à 1 an. Sur un axe orthotrope, la phyllotaxie est de 3/8 et sur un axe plagiotrope, elle est de 1/2.

I.2.3.4. Floraison

Le cacaoyer peut fleurir toute l'année. Les fleurs apparaissent sur le bois âgé, en inflorescence (Figure 4). Les zones où apparaissent chaque année les inflorescences forment de petits massifs renflés que l'on appelle coussinets floraux. Un coussinet peut porter de très nombreuses fleurs en même temps.

Les fleurs sont hermaphrodites et possèdent un ovaire contenant 30 à 60 ovules. Un cacaoyer produit en moyenne 50 000 fleurs par an mais celles-ci ne sont pas toutes pollinisées (Figure 5). Le cacaoyer a deux principales périodes de floraison :

- ✓ La première floraison s'étale d'Avril à Juillet et pourvoit à la production de la récolte principale (Septembre-Janvier) ;
- ✓ La deuxième floraison (Novembre à Janvier) fournit la récolte intermédiaire (Avril à Juillet).



Figure 4: Inflorescence de cacaoyer portée sur le tronc (Solorzano, 2007).

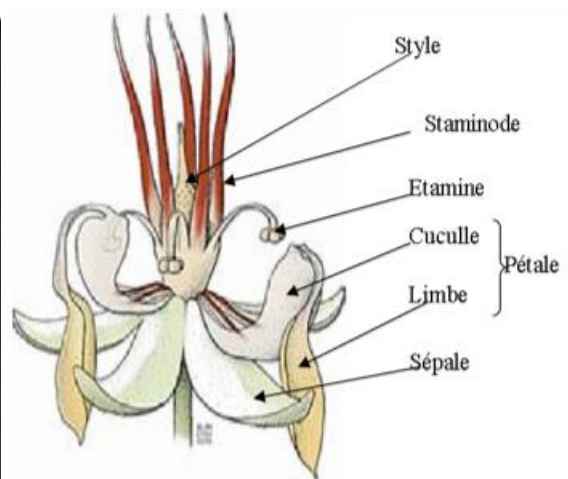


Figure 5 : Représentation schématique d'une fleur de cacaoyer (Loor Solorzano, 2007).

I.2.3.4. Fructification

Le cacaoyer produit annuellement plusieurs millions de fleurs alors que quelques dizaines de fruits sont formés. Les fleurs non fécondées soit par défaut de pollinisation soit par suite d'incompatibilité avec le pollen reçu, flétrissent et tombent. Le fruit est un baie appelée cabosse. Le jeune fruit, lui est appelée « chérelle » (Figure 5). De nombreuses chérelles n'arrivent pas à maturité et se dessèchent. Il s'agit d'un phénomène normal connu sous le nom de « wilt ».



Figure 6 : Une chérelle de cacao (Assi, 2019).

I.2.3.5. Graine

Elle n'a pas d'albumen et la forme d'une fève est de 2 à 3 cm de long, recouverte d'une pulpe mucilagineuse blanche de saveur sucrée et acidulée. Sous cette pulpe, se trouve la coque de la graine. Cette graine est très riche en matière grasse (50% à 55% de beurre de cacao). La graine est prête à germer dès que le fruit est mur (et même un peu avant). Elle perd son pouvoir germinatif dès qu'elle est extraite de la cabosse. La viabilité de ses graines est principalement affectée par la température et l'humidité qui doit être de 100% (Figure 7).

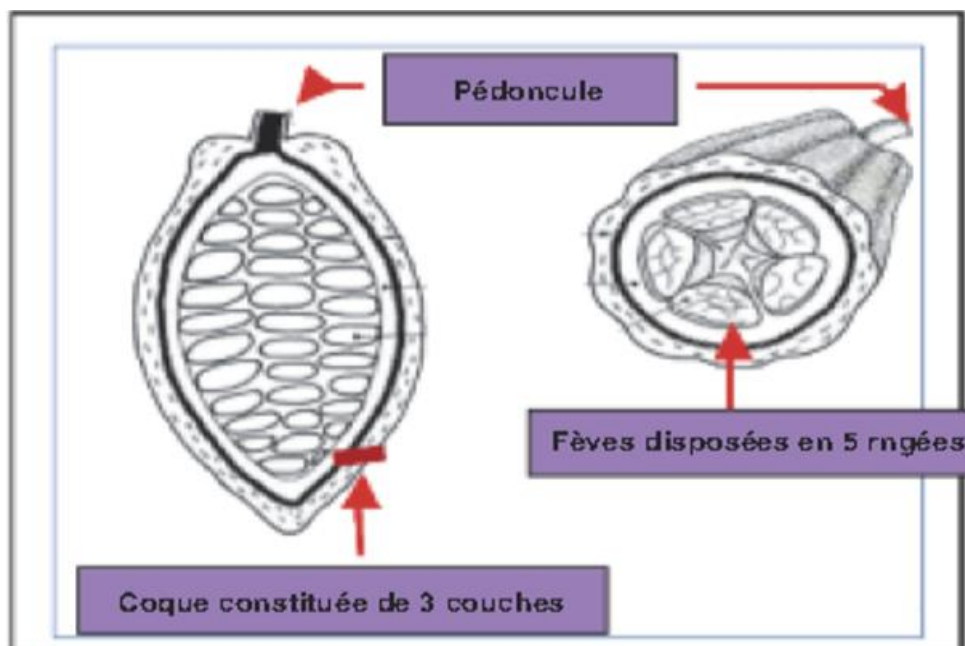


Figure 7 : : Disposition de fèves à l'intérieur de la cabosse de cacao (Le cacaoyer / CTA)

I.2.4. Production et importance du cacao en côte d'ivoire

La côte d'ivoire est un pays de l'Afrique de l'Ouest comportant 16.000.000 d'habitants. Selon une étude menée par la BCEAO (2014), la côte d'ivoire est premier producteur mondial de fèves de cacao avec une production moyenne annuelle sur les dix dernières années de 1,4 million de tonne, représentant un peu plus de 32% des parts du marché. Sur le plan macro-économique national, le niveau de production atteint fait que l'économie cacaoyère fournit environ 40% de recettes d'exportation, et contribue pour 10% à la formation du Produit Intérieur Brut (PIB). Au plan social, ce sont 600.000 chefs d'exploitation qui animent l'appareil de production, faisant ainsi vivre 6.000.000 de personnes des revenus du cacao. L'on peut alors indiquer d'une part que la côte d'ivoire occupe une place prépondérante sur le marché international du cacao, et d'autre part que la cacaoculture revêt une importance cruciale pour son économie. La conjugaison de ces deux états de fait rend le pays particulièrement sensible à l'analyse et à la bonne gestion des enjeux stratégiques inhérents à la durabilité de la production cacaoyère, surtout dans le contexte d'une économie mondiale de plus en plus libéralisée. En 2003, l'exploitation de cacao représentait 45% des recettes d'exportation du pays. La cacaoculture occupe plus du quart de la population ivoirienne et participe à la création de nombreux emplois dans les secteurs secondaires et tertiaires (Konaté *et al.* ; 2016). Aujourd'hui la cote d'ivoire exporte plus de 1,9 million de tonne de cacao par an (Olodo, 2018). Cette production croissante entraîne aussi une augmentation des résidus agricoles tels que les coques des cabosses. Ces résidus issus du cacao sont estimés à environ 13 à 15 millions de tonnes.



Figure 8 : Photographie des cacaoyers

I.2.3. Coques de cabosse de cacao

La coque de cabosse de cacao représente 52 à 56 du poids d'une cabosse mure. Plusieurs études ont été effectuées pour déterminer la composition chimique des coques de cabosse (Antwi *et al.*, 2019). Il en ressort que cette coque est riche en cellulose, en lignine, en hémicellulose et en potassium. Ainsi, c'est un matériau lignocellulosique. Selon Kokora *et al.* (2018), la coque de cabosse de cacao présente des taux de matière volatiles et de matière sèches supérieur à 90% et des taux de cendres et d'humidité faibles d'environ 10%.



Figure 9 : Coques de cabosses de cacao

I.3. GENERALITES SUR LES ADSORBANTS

I.3.1. Définition

Les adsorbants sont des solides poreux permettant la séparation des composants d'un mélange suite à la rétention plus ou moins de ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie en fonction de l'affinité des molécules présentes dans le mélange. Les solides adsorbants se présentent généralement sous trois formes : en grain, en poudre et en extrudé.

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière (Petit, 2007). Les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, atteignent quelques milliers de m^2/g . Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC) (Benabderrahmane, 2006).

I.3.2. Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants utilisés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau V.

Tableau V : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.

Adsorbants	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores(nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zoélithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

I.3.3. Adsorbant étudié : le charbon brut

I.3.3.1. Définition

Le charbon est une dénomination généralement utilisée pour caractériser des matériaux inertes à structure carbonée, possédant une surface spécifique et un degré de porosité. Les caractéristiques du charbon dépendent du matériau précurseur utilisé et également de son mode d'élaboration, en particulier les conditions de carbonisation.

Le charbon est un terme générique qui désigne un ensemble de combustibles solides de compositions très variées, d'origine végétale. Ces combustibles ont en commun quatre composants en proportion variable : une matière carbonée, une phase minérale, une phase aqueuse et une phase gazeuse.

Le pouvoir d'adsorption des charbons bruts est approprié à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface, comme le rapportent (Malik *et al.*, 2007). Les caractéristiques des charbons bruts varient selon le précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. La différence entre charbons bruts en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon brut en grain (CBG). De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco et les résidus d'agricultures sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons (Joseph *et al.*, 2009). Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte une seule grande étape : la carbonisation.

I.3.3.2. Composition des charbons

- Matière organique :

Le charbon a été formé à partir d'éléments végétaux, majoritairement de la cellulose, de la lignine et des protéines (Azza *et al.*, 2009). Ces composants se sont cristallisés au fur et à mesure du temps et des conditions géologiques de solide polymères vitreux (Dawood *et al.*, 2012) composé de longues macromolécules polycycliques et hétérocycliques.

- Matière minérale :

Les éléments inorganiques sont généralement en proportion mineurs dans le charbon. Les matières minérales (après combustion du charbon, constituent les cendres) peuvent être de deux types. D'une part, elles peuvent être inertes à la matière organique. Il faut alors distinguer les matières de constitution, c'est-à-dire présentes dans les tissus végétaux d'origine et les matières minérales de dépôt provenant de squelettes d'animaux et autres sédiments déposés au cours de la formation du charbon. D'autre part, elles peuvent être externes et provenir d'intercalaires rocheux dans les veines de charbon (Nasuha *et al.*, 2011).

- Teneur en eau :

L'eau contenue dans le charbon est de deux types. Elle peut être externe (superficielle) pour l'eau se trouvant à l'extérieur des grains de charbon sous forme d'un film adhérent aux grains par les forces de tension superficielle. Sous cette forme, l'eau est présente en quantité très variable. Elle peut se présenter aussi sous forme interne (hygroscopique de rétention) se référant à l'eau de porosité des grains de charbon par les forces d'adsorption (0,01 à 0,04 %) (Hazardous, 2009).

- Phase gazeuse :

Lors de la formation de la matière organique, une quantité très importante de gaz est créée. Celui-ci est composé essentiellement de CH₄, cependant, on peut trouver en teneurs variables du CO₂, du N₂, du C₂H₆, etc. Au cours de l'évolution des charbons, le gaz s'échappe peu à peu mais dans la plupart des gisements, une partie de ce gaz reste piégée dans le charbon (Farahani *et al.*, 2011).

I.4. GENERALITES SUR L'ADSORPTION

I.4.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physique ou chimique par lequel des molécules, présentes dans des effluents liquides ou gazeux (adsorbats), se fixent à la surface d'un solide (adsorbant) (Faouzia, 2014). Les adsorbats sont attirés et retenus plus ou moins fortement sur les parois internes et externes de l'adsorbant (Ba, 2008). Ce phénomène dépend des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat, de l'interface gaz-solide ou liquide-solide et des forces à la surface de l'adsorbant, qui sont de nature physique ou chimique (Megoumane, 2016).

I.4.2. Différents types d'adsorption

Les forces d'attraction qui se créent entre la surface de l'adsorbant et les adsorbats peuvent être physiques et/ou chimiques (Gueye, 2015). On parle alors d'adsorption physique (physisorption) et/ou d'adsorption chimique (chimisorption).

I.4.2.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique se produit lorsque les forces qui fixent les adsorbats à la surface d'adsorbants sont des forces de type Van der Waals, des forces électrostatiques type dipôles ou des liaisons hydrogènes dues à la présence de certains groupements à la surface des adsorbats (Sédira, 2013). Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 Kcal/mol (Faouzia, 2014). La physisorption est généralement rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées (Megoumane, 2016).

I.4.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique est un phénomène qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et les groupements fonctionnels de l'adsorbant (Gueye, 2015). Elle est difficilement réversible et produit une modification des molécules adsorbées (Sadja, 2011). La chaleur d'adsorption est relativement élevée (entre 20 et 200 kcal/mol) et les adsorbats ne peuvent pas être accumulés sur plus d'une couche (Talidi, 2006).

I.4.3. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

Plusieurs facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le phénomène d'adsorption

I.4.3.1. La quantité de matière de l'adsorbat

La quantité de la matière de l'adsorbat est un paramètre influence dans le processus d'adsorption en modifiant la quantité adsorbée de l'adsorbat au cours du temps d'équilibre. Ainsi la surface spécifique du solide adsorbant est :

- Très dynamique lors de l'augmentation de la quantité de matière de l'adsorbat dans le processus d'adsorption d'un adsorbat, par conséquent, il y a une augmentation de la force d'attraction électrostatique entre adsorbat-adsorbant pour accroître la quantité adsorbée à l'équilibre.
- Très lente lors de la diminution de la quantité de matière de l'adsorbat au cours de l'adsorption d'un adsorbat, ainsi il y a une régression de la force d'attraction électrostatique entre adsorbat-adsorbant conduisant à la diminution de la quantité adsorbée à l'équilibre.

I.4.3.2. Le pH du milieu d'adsorption

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption (Rashid *et al.*, 1992). Suite à cela, il faut signifier que la charge de la surface de l'adsorbant dépend étroitement du pH de la solution :

- La surface du solide adsorbant est chargée négativement lorsque le pH du milieu réactionnel est inférieur à celui de la solution brute, par conséquent, l'adsorbant a une grande affinité d'adsorber les cations en solution.
- La surface du solide adsorbant est ainsi chargée positivement lorsque le pH du milieu réactionnel est supérieur à celui de la solution brute et l'adsorbant possède dans ce cas une grande affinité d'adsorber les anions dans la solution.

I.4.4. Etude du mécanisme d'adsorption

I.4.4.1. Etapes d'adsorption

Lors de l'adsorption de molécules organiques ou inorganiques sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant (Touati, 2010). Ce processus se déroule en quatre étapes :

- diffusion de l'adsorbat de la phase fluide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;

- transfert des adsorbats à travers la couche limite de fluide autour des adsorbants vers la surface de ceux-ci ;
- migration des adsorbats à l'intérieure des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieure ;
- diffusion des adsorbats dans les micropores (Naidja, 2010).

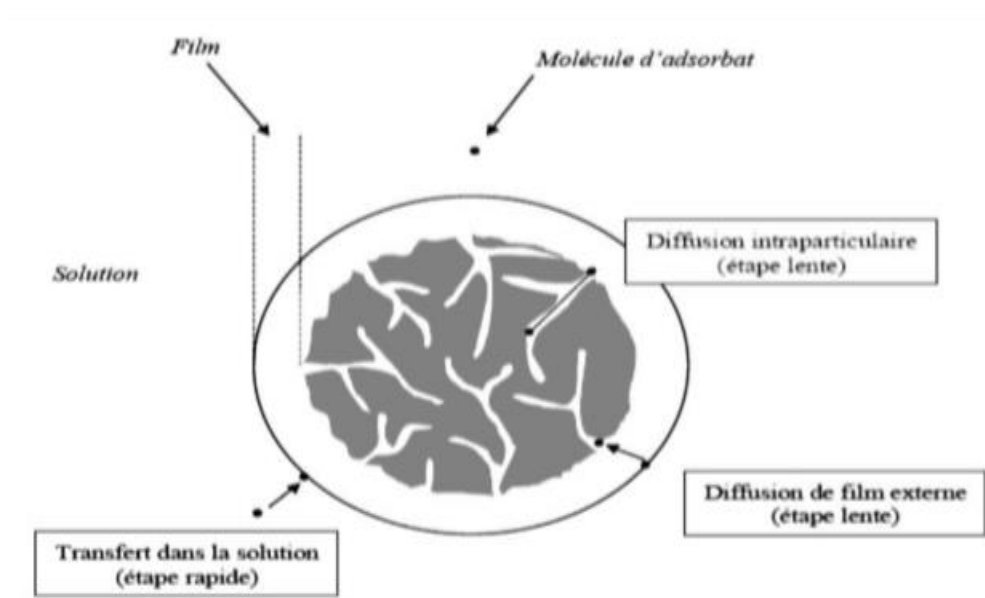


Figure 10 : Schéma expliquant le phénomène d'adsorption

I.4.4.2. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie comme étant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. Elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption (Ladjal, 2013). Une adsorption rapide est recommandée pour les méthodes de traitement utilisant l'adsorption comme technique de dépollution (Ho *et al.*, 2000).

I.4.4.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour prédire le temps pour atteindre l'état d'équilibre de l'adsorption et de mettre en œuvre le mécanisme de la réaction, une connaissance des équations de vitesse pour expliquer le système réactionnel est nécessaire (Ho *et al.*, 2000). En effet, quatre modèles cinétiques sont utilisés pour décrire le mécanisme de transport du rouge de méthyle à l'intérieur des particules du charbon brut. Ils permettent aussi de déterminer certains paramètres cinétiques, notamment la constante de vitesse et la quantité maximale du rouge de méthyle adsorbée à l'équilibre.

I.4.4.3.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren (Lagergren, 1898) a été établi pour l'adsorption en phase liquide. Il se pratique dans plusieurs systèmes liquide-solide, et suggère que l'adsorption à un instant (t) est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant (Gherbi, 2008 ; Oliveira, 2011).

I.4.4.3.2. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est fréquemment utilisé en adsorption. Il permet de décrire le phénomène d'adsorption par la proportionnalité entre l'inverse de la quantité adsorbée à un instant ($1/q_t$) et l'inverse de cet instant ($1/t$). Selon (Ho *et al.*, 2000), ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se déroule sur des sites localisés et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- La vitesse de désorption est négligeable devant celle de l'adsorption.
- Le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbats sur la surface de l'adsorbant.

I.4.4.3.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de la diffusion intra-particulaire a pour but d'étudier l'étape caractérisant le transfert de l'adsorbat lors du processus d'adsorption, en établissant une relation entre la quantité adsorbée au cours du temps (q_t) et la racine carrée de ce temps ($t^{0.5}$). Le transfert d'un soluté de la phase liquide à la surface des particules adsorbantes est généralement caractérisé par trois étapes (Unuabonah *et al.*, 2007) :

- Le transfert de soluté à partir de la solution et à travers le film liquide jusqu'à la surface extérieure adsorbant.
- La diffusion du soluté dans les pores de l'adsorbant, sauf pour une petite quantité d'adsorption sur la surface externe ; parallèlement à cela est le mécanisme de transport de la diffusion intra-particulaire de surface.
- L'adsorption de soluté sur les surfaces intérieures des pores et des espaces capillaires de l'adsorbant.

La dernière étape est considérée comme étant une étape d'équilibre très rapide. Suite à cela, elle est supposée négligeable.

L'étape qui détermine la vitesse de la réaction et contrôle le processus d'adsorption est l'étape la plus lente qui serait soit la diffusion externe (à travers le film liquide) ou la diffusion dans les pores du solide adsorbant.

I.4.4.3.4. Modèle cinétique d'Elovich

Le modèle cinétique d'Elovich (Low, 1960) décrit l'adsorption chimique sur des adsorbants hétérogènes. Il explique le processus d'adsorption en mettant l'accent sur la relation qui lie la quantité adsorbée à un instant (q_t) et la fonction logarithmique du temps ($\ln t$).

I.4.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation mathématique (détermination des droites de corrélation et des paramètres) est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi en utilisant des molécules de gaz ...) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques) (Reffas, 2010).

I.4.5.1. Modèle d'isotherme de Freundlich

Le modèle isothermique de Freundlich (Freundlich, 1906) est fréquemment utilisée pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Ce modèle explique le processus d'adsorption en se basant sur la relation entre le logarithme de la quantité adsorbée à l'équilibre sur la phase solide ($\ln q_e$) et le logarithme de la concentration de l'adsorbant à l'équilibre ($\ln C_e$).

I.4.5.2 Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir (Langmuir, 1918) décrit l'adsorption en monocouche sur une surface homogène. Les hypothèses du modèle de Langmuir sont (Duong, 1998) :

- L'énergie d'adsorption est constante sur tous les sites.
- Chaque site peut accueillir une seule molécule ou un atome.

Ce modèle explique le processus d'adsorption par l'équation linéaire, le quotient de la concentration de l'adsorbant à l'équilibre par la quantité adsorbée à l'équilibre (C_e/q_e) par rapport à cette même concentration à l'équilibre (C_e).

I.4.5.3 Modèle d'isotherme d'Elovich

Le modèle d'Elovich (Elovich *et al.*, 1962) diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption : le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption, ce qui implique une adsorption en plusieurs couches. Cela est mis en pratique le tracé de la relation entre la fonction logarithmique de la quantité adsorbée par rapport à la concentration à l'équilibre ($\ln(q_e/C_e)$) en fonction de cette quantité adsorbée à l'équilibre (q_e).

PARTIE II : MATERIEL ET METHODES

II.1. MATERIEL

Cette partie présente les instruments et le précurseur utilisés pour la fabrication des charbons bruts. Ces instruments regroupent les verreries de laboratoire, les produits chimiques et les appareils. Le précurseur de l'étude en question est la coque de la cabosse de cacao.

II.1.1. Matériel technique

II.1.1.1. Verrerie de laboratoire et autres

Elle est constituée essentiellement de :

Béchers, erlenmeyer, burette graduée, fiole jaugée, pissette, pipette, tamis, creuset, etc.



Figure 11 : Verrerie utilisée dans la préparation des charbons

II.1.1.2. Produits chimiques

Les réactifs utilisés sont :

- Rouge méthyl ($C_{15}H_{15}N_3O_2$) de pureté 100% et de masse molaire 269.31g/mol,
- Acide chloridrique (HCl) de pureté 37%, densité 1,19 et de masse molaire 36,5g/mol,
- Soude (NaOH) de pureté 98% et de masse molaire 40g/mol.

II.1.1.3. Appareils

Pour tout le processus expérimental, l'on a utilisé :

- Une balance analytique de marque OHAUS/ Scout Pro de précision de $\pm 0.001\text{g}$
- Un broyeur à couteau de type Retsch SK 100
- Un four à moufle programmable à haute température de marque Nabertherm, (30-3000°C)
- Une étuve de type memmert
- Des agitateurs magnétiques (HI 200M) de marque Hanna
- Un pH-mètre de type soil stik de marque FIEDS COUT
- Un spectrophotomètre d'adsorption UV-Visible de type Hach DR 1900



Figure 12 : Appareils utilisés pour la préparation des charbons

II.1.2. Matériel biologique

Le matériel biologique utilisée pour la préparation des charbons est essentiellement constitué de coque de cabosse de cacao.



Figure 13 : Coques de cabosse de cacao broyée

II.2. METHODES

II.2.1. Méthode de collecte et de prétraitement des coques

Les coques de cabosse de cacao ont été collectées dans une plantation de cacao de la région du Haut-Sassandra. Ces coques ont été déshydratées pendant 2 semaines sous soleil à l'air libre. A la sortie de cette étape les coques de cabosses ont été concassées de façon manuelle et broyées à l'aide d'un broyeur à couteau. Les broyats obtenus sont tamisés pour ne retenir que ceux de la taille comprise entre 0,5mm et 1mm.

II.2.2. Méthode de préparation des charbons bruts

La préparation de ce charbon se fait en une seule étape : la carbonisation.

On introduit 150g de coques de cabosse broyées dans un bécher de 250ml et on ajoute 15ml d'eau distillée. Le mélange a été agité manuellement pendant 5min. Après homogénéisation, le mélange obtenu est introduit dans un four à moufle programmable à haute température de type Nabertherm dont la température finale retenue est 400°C, avec une vitesse de chauffe respective de 10°C/min et un palier isotherme de 3h, qui représente le temps de carbonisation. A la fin de la carbonisation, le carbonisât obtenu est placé dans un dessiccateur pendant 30min pour refroidissement. Il est ensuite lavé abondamment à l'eau distillée et séché à l'étuve à 105°C pendant 24h. Le charbon ainsi préparé est conditionné dans un bocal en verre jusqu'à son utilisation.

II.2.3. Préparations des solutions

II.2.3.1. Préparation de la solution mère de rouge de méthyle

On introduit 0,1g de poudre rouge-violet de rouge de méthyle ayant la masse molaire de 269,31g/mol dans une fiole de 1L. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à dissolution totale du bleu puis on complète jusqu'au trait de jauge. Aux vues de la solubilité partielle dans l'eau distillée du rouge de méthyle utilisé, nous avons préparé une solution mère de concentration 17mg/L.

II.2.3.2. Préparation des solutions étalons

La solution mère de rouge de méthyle ainsi préparée, on a prélevé des volumes de : 40 ; 30 ; 20 ; 10 et 5mL dans des fioles de 50mL, qu'on a ajouté de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge pour atteindre un volume final de 50mL de chaque échantillon de rouge de méthyle prélevé. Ainsi, on obtient des solutions d'étalonnage de concentrations respectives : 13,6 ; 11,2 ; 6,8 ; 2,8 ; 1,7mg/L. Ces solutions obtenues seront utilisées pour des essais d'adsorption.

II.2.3.3. Préparation de la solution d'acide chloridrique (0,1M)

On introduit 4,1mL de la solution commerciale d'acide chloridrique dans une fiole de 500mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

II.2.3.4. Préparation de la solution de soude (0,1M)

On pèse 4,081g(4,080g) de soude qu'on introduit dans une fiole de 1L. On ajoute un peu d'eau distillée ; puis on agite jusqu'à ce que les grains de soude se dissolvent totalement. Enfin, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

II.2.4. Méthodes de dosage

II.2.4.1. Mesure de pH du milieu réactionnel

On a mesuré le pH des solutions à l'aide d'un pH-mètre de type soil stik de marque FIEDS COUT. Avant chaque essai, nous avons effectué l'étalonnage de l'appareil avec des solutions tampons de pH 4,01 et 7,01.

II.2.4.2. Dosage du rouge de méthyle

Le dosage de la forme anionique du rouge de méthyle dans les solutions testées a été fait par spectrophotométrie en UV (Rejsek, 2002) en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible de type Hach DR 1900. La concentration résiduelle de rouge de méthyle est mesurée à la longueur d'onde $\lambda=523\text{nm}$. Les mesures ont été effectuées au niveau du laboratoire de sciences et technologies de l'environnement (LSTE) à l'université de Daloa.

- **Principe de la spectrophotométrie UV-Visible**

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse quantitative qui permet de mesurer la concentration d'une solution selon le principe d'absorption de la lumière par les molécules ou ions d'un échantillon à une longueur d'onde donnée de la bande ultraviolette et visible du spectre électromagnétique. Cette absorption provoque une transition électronique d'un niveau d'énergie plus bas, état stable (correspondant à une orbitale liante σ ou π ou non liante n) à un niveau d'énergie plus élevée à l'état excité (celui d'une orbitale anti-liante σ^* ou π^*). Avant chaque mesure d'absorbance on étalonne le spectrophotomètre avec la solution zéro. Ce rayonnement incident peut être relié à la concentration par la relation de Beer-Lambert :

$$A = k \cdot C \text{ Avec :}$$

A : absorbance sans unité,

$k(\text{mg.L}^{-1})$: produit du coefficient d'extinction molaire ($\text{mg.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) par l'épaisseur de la cuve (cm),

$C(\text{mg.L}^{-1})$: concentration de l'élément considéré de la solution à analyser.

- **Résultats du dosage**

La méthode spectrophotométrique UV-Visible permet la quantification de la forme anionique du rouge de méthyle en procédant préalablement à un étalonnage avec des solutions de concentration connues. Le dosage des étalons a été fait en commençant par l'étalon de faible concentration en rouge de méthyle. Ensuite, nous avons tracé la courbe d'étalonnage (cette même courbe est affichée sur l'ordinateur branché à l'appareil). La courbe d'étalonnage apparaît dans la figure 8 dont les données sont regroupées dans le tableau VI.

Tableau VI : Données de l'étalonnage pour le dosage du rouge de méthyle en eau distillée.

[RM](mg/L)	0	1,7	2,8	6,8	11,2	13,6	17
Absorbance	0,00	0,023	0,056	0,187	0,331	0,401	0,520

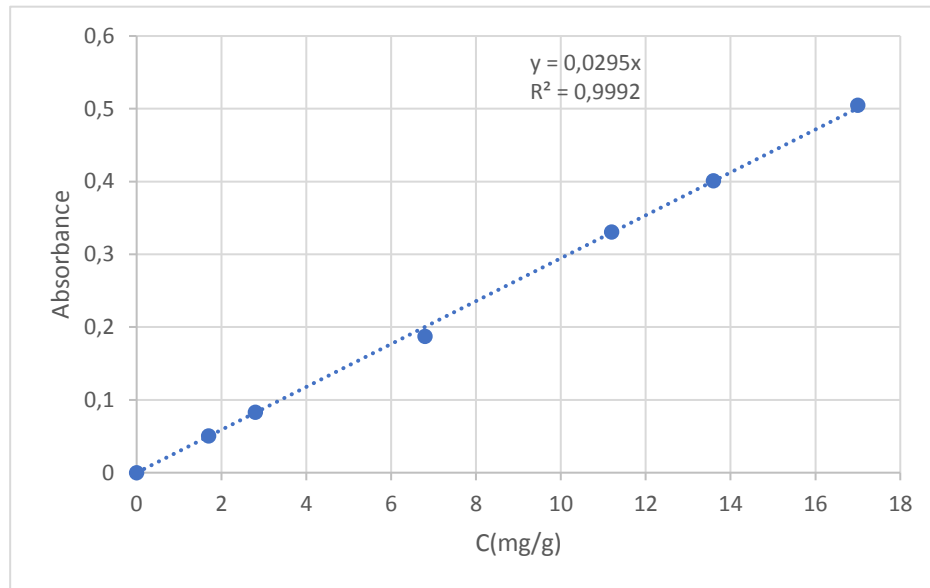


Figure 14 : Courbe d'étalonnage pour le dosage du méthyle rouge par spectrophotométrie UV-Visible.

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction des concentrations étalons du rouge de méthyle est $A = 0.029C$, avec un coefficient de corrélation R^2 qui est égal à 0.9991. Ce résultat est considéré comme un bon ajustement linéaire, cette courbe est utilisée pour calculer la concentration d'une solution de rouge de méthyle donnée (C_{eq} en mg/L).

II.2.5. Etude cinétique d'adsorption du rouge de méthyle : temps d'équilibre et quantité adsorbée

La migration de l'espèce adsorbée dans un grain adsorbant poreux induit une cinétique dite d'adsorption ou temps d'équilibre. C'est le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption (Gueye, 2015). Le principe consiste à suivre la décoloration de la solution de RM par le charbon brut en fonction du temps selon le protocole ci-dessous : Dans 50mL de la solution de rouge de méthyle de concentration 17mg/g on introduit 0,05g de charbon brut et on place le mélange sous agitation magnétique à des temps variant de 1 ; 1,3 ; 2 ; 4 ; 5min et de 10 à 80min à 10min d'intervalle. A ces intervalles de temps précis on prélève 5 mL de la solution

du mélange, à l'aide d'une seringue munie d'un filtre à son embout, et on mesure l'absorbance par colorimétrie à la longueur d'onde $\lambda=523\text{nm}$. Suite à cela, on détermine la concentration résiduelle (C_r) en se servant de l'équation de la courbe d'étalonnage afin de parvenir à la quantité de colorant absorbée pendant le temps des expériences par la relation suivante :

$$q_t = (C_i - C_r) \frac{V}{m}$$

q_t : Quantité de colorant adsorbée (mg/g),

C_i : Concentration initiale de colorant (mg/l),

C_r : Concentration résiduelle de colorant à l'instant t (mg/l),

V : Volume de la solution de colorant (L) et

m : Masse de charbon (g).

II.2.6. Etude de quelques paramètres d'adsorption

II.2.6.1. L'effet de la quantité de matière de l'adsorbat

L'étude de l'effet de la quantité de matière de l'adsorbat sur l'adsorption du méthyle rouge a été faite en faisant varier soit le volume ou la concentration de la solution colorée. Ici, nous l'avons faite en faisant varier le volume de la solution colorée de : 20mL ; 50mL ; 70mL ; 100mL ; 150mL ; 200mL ; 300mL ; 400mL ; 500mL. Dans une solution de rouge de méthyle de concentration 17mg/L et de pH=5,30 on introduit une masse de 0,05g de charbon brut à volume variable, placé sous agitation pendant 40 min afin de déterminer la quantité de méthyle rouge adsorbée au cours de cette expérience par un spectrophotomètre.

II.2.6.2. Effet du pH du milieu d'adsorption

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption. Le potentiel des charges de surface de l'adsorbant change le comportement de l'adsorbat (degré d'ionisation) et le mécanisme d'interaction entre l'adsorbat (méthyle rouge) et l'adsorbant utilisé (charbon brut en grain) changent selon le pH de la solution (Goudarzi, 2008 ; Mane, 2007). Dans ce cas, nous avons étudié l'efficacité de l'adsorption en variant le pH de la solution de concentration 17mg/L et volume 50mL par ajustement avec des solutions d'acide chlorhydrique à 0,1M et de soude 0,1M. Le pH de cette solution obtenue est mesuré à l'aide d'un pH-mètre. Après cela, on met la solution en contact avec 0,05g de charbon brut et on agite l'ensemble pendant 40min afin d'identifier l'évolution de l'adsorption en milieu acide et en milieu basique.

II.2.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption

II.2.7.1. Modèle pseudo-premier ordre

Dans ce modèle, la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant et l'adsorption est réversible (Akkouche *et al.*, 2017).

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

L'intégration de cette équation pour t allant de 0 à t et q_t de 0 à q_t donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{Avec :}$$

q_e : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g)

q_t : Quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg/g)

K_1 : Constante de vitesse (min^{-1}), dont la valeur est déterminée en traçant

$\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t).

II.2.7.2. Modèle de pseudo-deuxième ordre

Selon Ho *et al.* (2000), le modèle cinétique du pseudo second ordre est exprimé par la relation :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)^2.$$

L'intégration de cette équation pour t allant de 0 à t et q_t de 0 à q_t conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Les paramètres cinétiques du modèle, notamment la Constante de vitesse d'adsorption K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) en traçant la droite :

$t/q_t = f(t)$ ou : $1/q_e$ est la pente et $1/K_2 q_e^2$ l'ordonnée à l'origine de cette droite. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre les molécules d'adsorbats et l'adsorbant (Khalifaoui, 2012).

II.2.7.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particule est basé sur la théorie proposée par Weber & Morris qui stipule que (Akkouche *et al.*, 2017) :

$$q_e = K_d * t^{1/2} + c \quad \text{Où}$$

K_d : Constante de vitesse de diffusion intra-particule ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$),

C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

Les paramètres cinétiques de ce modèle de diffusion intra-particule sont obtenus en représentant la courbe $q_t = f(t^{\frac{1}{2}})$ qui doit être linéaire et passer par l'origine si la diffusion intra-particule est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption. Lorsque la courbe $q_t = f(t^{\frac{1}{2}})$ ne passe pas par l'origine, ceci s'explique par le fait que la diffusion intra-particule n'est pas la seule vitesse limitant l'étape.

II.2.7.4. Modèle cinétique d'Elovich

L'équation d'Elovich est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot \exp(-\beta q_t) \quad \text{Où :}$$

q_t : la capacité de sorption à l'instant t (mg/g) ;

α : le taux d'adsorption initiale (mg/g) ;

β : la constante de désorption (g/mg) liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption.

L'intégration de l'équation précédente en nous servant des conditions aux limites suivante : $q_0 = 0$ à $t=0$ et $q_t = q_t$ à $t=t$, et avec $\alpha \cdot \beta \cdot t \gg 1$, nous amène à l'équation, appelée la forme linéarisée de ce modèle (Low, 1960) :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

Cette équation a été utilisée pour simuler les données expérimentales en traçant la courbe q_t en fonction de $\ln t$.

II.2.8. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques d'adsorption ont été développés pour décrire la répartition du soluté entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. Nos données expérimentales ont été calées sur trois modèles : le modèle de Langmuir, de Freundlich et d'Elovich. Les différentes hypothèses et les expressions des modèles étudiés ont été bien détaillées littérairement dans la partie généralité.

II.2.8.1. Modèle d'isotherme de Langmuir

Un modèle très répandu est basé sur des hypothèses réactionnelles (Langmuir, 1918). Le solide est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée q_m liée à un nombre limité de sites d'adsorption (couche monomoléculaire) par l'équation :

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

K_L : constante d'équilibre de Langmuir,

θ : taux de recouvrement.

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir :

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

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L (Hall *et al.*, 1974) qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable".

Le facteur de séparation, R_L est défini par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)} \quad \text{Avec :}$$

C_0 : concentration initiale maximale en phénol (mg.L^{-1}),

K_L : constante 'équilibre d'adsorption de Langmuir (l.mg^{-1}).

Les paramètres isothermiques de ce modèle sont déterminés expérimentalement en traçant la courbe C_e/q_e en fonction de C_e .

L'isotherme est défavorable lorsque $R_L > 1$, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, elle est favorable lorsque $0 < R_L < 1$ et elle est irréversible lorsque $R_L = 0$.

II.2.8.2. Modèle d'isotherme de Freundlich

Ce modèle décrit l'adsorption sur les surfaces hétérogènes. Il est donné par (Freundlich, 1906) :

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

En la fonction logarithmique sur cette équation, nous obtenons la forme linéaire suivante :

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Où}$$

k_F (l.kg^{-1}) et n (sans dimension) des constantes expérimentales.

Le graphe décrivant ($\ln q_e$) en fonction de ($\ln C_e$) donne une droite de pente n , dont l'ordonnée à l'origine est $\ln k_F$. Selon cette équation, l'isotherme possède une pente infinie à l'origine et ne comporte pas de plateau strict de saturation. Le paramètre n dans l'équation de Freundlich est un indicateur de l'affinité et de la capacité de chaque couple charbon/polluant : pour $n > 1$, l'adsorption est quantitativement plus importante et pour $n < 1$ elle est plus faible (REFFAS, 2010).

II.2.8.3. Modèle d'isotherme d'Elovich

Le modèle d'Elovich décrit l'adsorption en plusieurs couches par la relation :

$$\Theta = q_e/q_m = k_E \cdot C_e \cdot \exp(q_e/q_m)$$

L'action de la fonction logarithme sur cette équation permet d'obtenir la forme linéarisée suivante (Elovich *et al.*, 1962) :

$$\ln(q_e/C_e) = \ln(k_E \cdot q_m) - \frac{q_e}{q_m} \quad \text{Où :}$$

q_m (mg/g) : la capacité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant ;

q_e (mg/g) : capacité d'adsorption à l'équilibre ;

k_E (L/mg) : la constante d'adsorption d'Elovich liée à l'affinité des sites de surface avec l'adsorbat et

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

Si la relation d'Elovich est vérifiée, le tracé de la courbe : $\ln(q_e/q_m) = f(q_e)$, nous donne une droite de pente $a = -1/q_m$, et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln(k_E \cdot q_m)$.

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Cinétique d'adsorption

La représentation graphique de la cinétique d'adsorption du colorant sur le charbon est donnée par la figure 9.

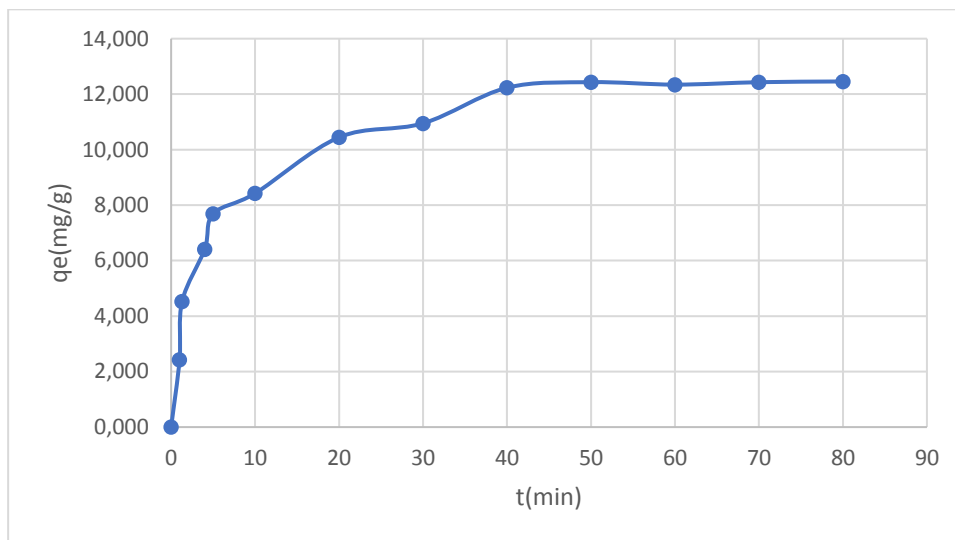


Figure 15 : Evolution la quantité adsorbée du méthyle rouge par le charbon brut en fonction du temps de contact.

La cinétique d'adsorption du rouge de méthyle (figure 15) présente trois phases distinctes. Une première phase d'adsorption rapide allant de 0 à 20 minutes. Une seconde phase d'adsorption lente entre 20 et 40 minutes. Une troisième phase d'adsorption présentant un palier compris entre 40 et 80 minutes. La première phase d'adsorption s'explique par l'occupation plus rapide et importante de nombreux sites actifs vacants disponibles à la surface des charbons bruts (Dincer *et al.*, 2006). La seconde phase d'adsorption traduit la diffusion des adsorbats (rouge de méthyle) vers les sites moins accessibles, ralentissant la vitesse d'adsorption avant d'atteindre l'équilibre (khalfaoui, 2012). La troisième phase d'adsorption traduit l'uniformité de la quantité de rouge de méthyle adsorbée au cours du temps, allant de 40 à 80 minutes. Ainsi, l'on note que l'équilibre d'adsorption du colorant rouge de méthyle sur le charbon issu de coque de cabosse de cacao est atteint au bout de 40 minutes. La quantité de rouge de méthyle adsorbée à l'équilibre est de 12,232 mg/g. Cette quantité adsorbée d'un colorant acide sur un charbon notamment brut, semble assez considérable au regard d'autres études. Exemple, l'on note pour des colorants acides : Jaune Bemacid et Bleu Bemacid sur des charbons actifs issus de pédicelles de datte, de peau de grenade, de peau de Thomson et de peau de clémentine pour des temps d'équilibre très long des quantités adsorbées très faibles. Pour le Jaune Bemacid, à l'équilibre, les quantités de colorant adsorbées sont de l'ordre suivant : 1,64 mg/g (pédicelles

de datte)> 1,01 mg/g (peau de grenade)> 0,50 mg/g (peau de Thomson) > 0,38 mg/g (peau de clémentine) pour une concentration initiale de 100 mg/L (Benaissa, 2012). Cependant, la concentration initiale élevée au cours de leur étude pourrait expliquer de telles quantités adsorbées.

III.2. Influence de quelques paramètres d'adsorption

Les représentations graphiques des influences de la quantité de matière et du pH du milieu réactionnel sur l'adsorption du colorant sont données respectivement par les figures 16 et 17.

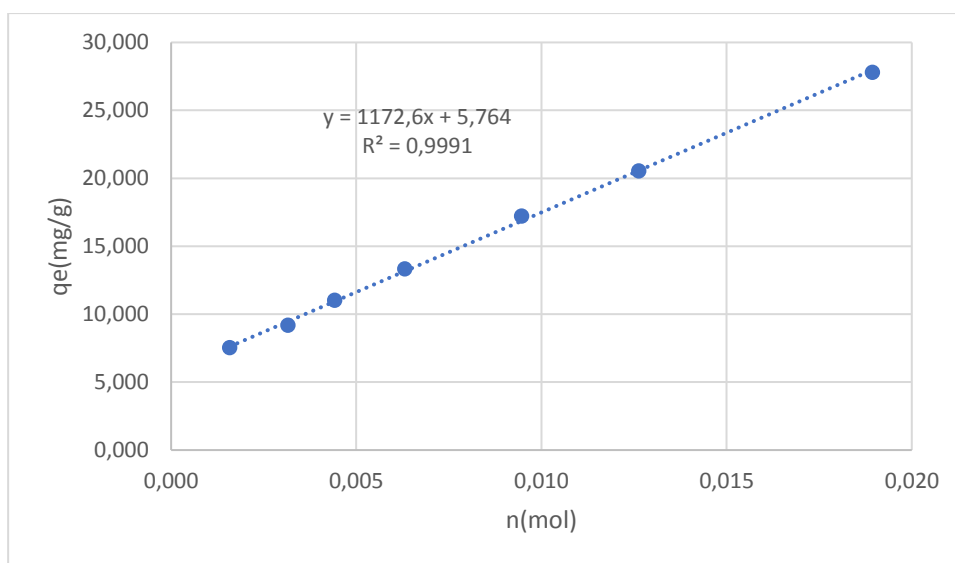


Figure 16 : Evolution de la quantité adsorbée du rouge de méthyle sur le charbon brut en grain.

Le résultat portant sur l'influence de la quantité de matière (figure 16) révèle que la quantité de colorant rouge de méthyle adsorbée augmente avec l'accroissement de la quantité de matière. La valeur significative du coefficient de corrélation ($R^2=0,9991$) indique une bonne corrélation entre la quantité adsorbée et la quantité de matière initiale. Cette étude différente de celle conduite très souvent par de nombreux scientifiques (Aarfane et al. (2014), Faouzia, (2014)), montre une amélioration de l'élimination des solutés avec une augmentation du volume de la solution. Par ailleurs, l'on ne note pas un palier dû à la saturation des sites actifs de l'adsorbant en présence d'une teneur élevée en colorant.

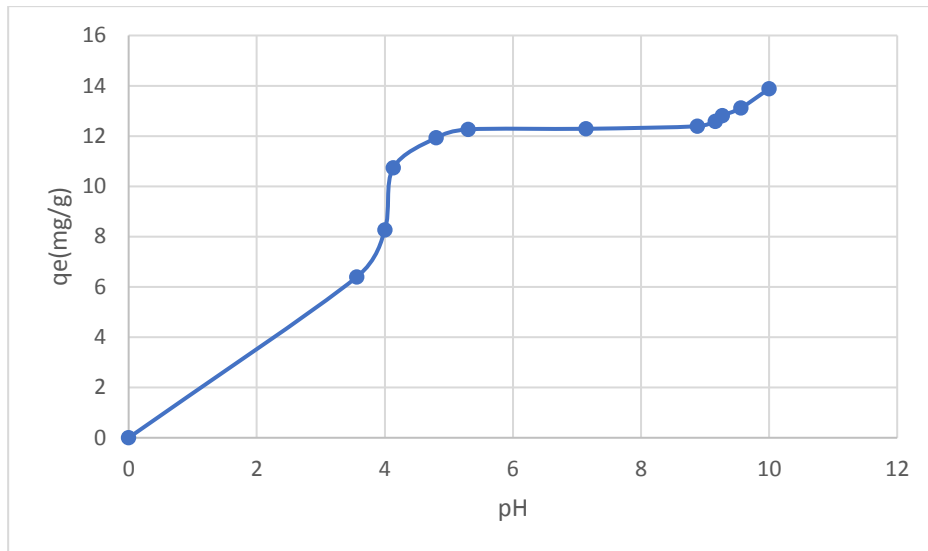


Figure 17 : Evolution de la quantité du rouge de méthyle adsorbée sur le charbon brut en grain en fonction du pH

L'étude de l'influence du pH du milieu réactionnel sur l'adsorption du rouge de méthyle (figure 17) montre une augmentation de l'adsorption pour des pH acides aux pH basiques. Le rouge de méthyle étant un colorant acide anionique, la quantité adsorbée devrait diminuer des pH acides vers les pH basiques. En effet, selon certains auteurs à des valeurs faibles de pH, la surface des charbons serait entourée par les ions H^+ ce qui diminue l'interaction des ions issus des polluants cationiques ou augmente l'interaction des ions issus des polluants anioniques avec les sites des charbons actifs. Par contre, aux valeurs élevées de pH, la concentration en H^+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions des polluants cationiques ou une mauvaise interaction des ions issus des polluants anioniques et les sites de la surface (Murat *et al.*, (2014), Faouzia (2014), Sakr *et al.* (2014), Daimei *et al.*, (2011) ; Zohra *et al.*, (2008), Houas *et al.* (1999)). Cependant, ces résultats sont similaires aux résultats constatés par Kra *et al.* (2015) et Kouadio (2019) dans leurs travaux sur l'élimination du bleu de méthylène en milieu aqueux par des charbons actifs à base de deux variétés d'Acacia (*auriculiformis* et *mangium*) et de la coque de cabosse de cacao. Avec ces résultats, l'on note que plus le pH augmente la surface de l'adsorbant favoriserait une plus grande adsorption de la molécule de rouge de méthyle.

III.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption du méthyle rouge

Les représentations graphiques des équations du pseudo-premier ordre, du pseudo deuxième ordre, de la diffusion intra-particulaire et de la cinétique d'Elovich de l'adsorption du colorant sont données respectivement par les figures 18, 19, 20 et 21. Les constantes calculées de sont regroupées dans le tableau VII.

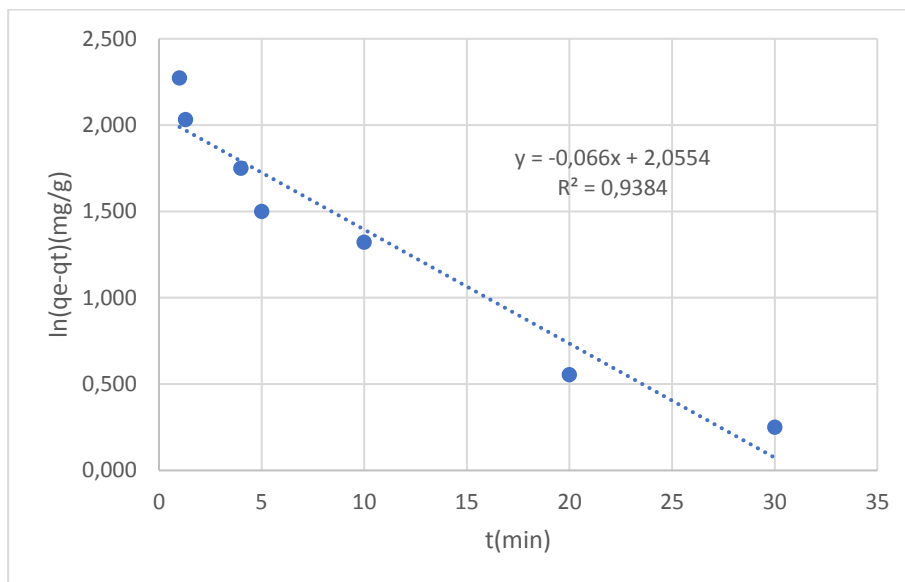


Figure 18 : Modèle du pseudo-premier ordre de l'adsorption de rouge de méthyle sur du charbon brut en grain.

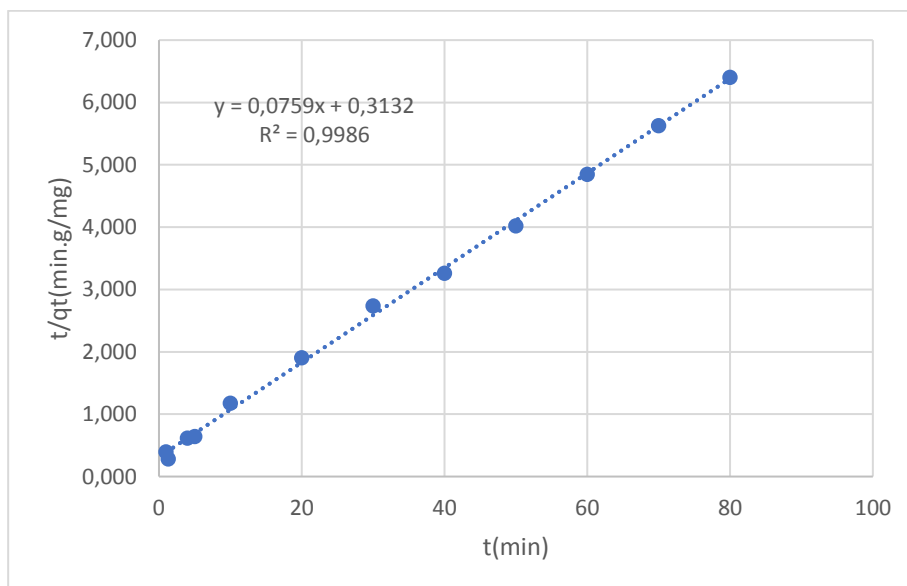


Figure 19 : Modèle pseudo deuxième ordre de l'adsorption de rouge de méthyle sur du charbon brut en grain.

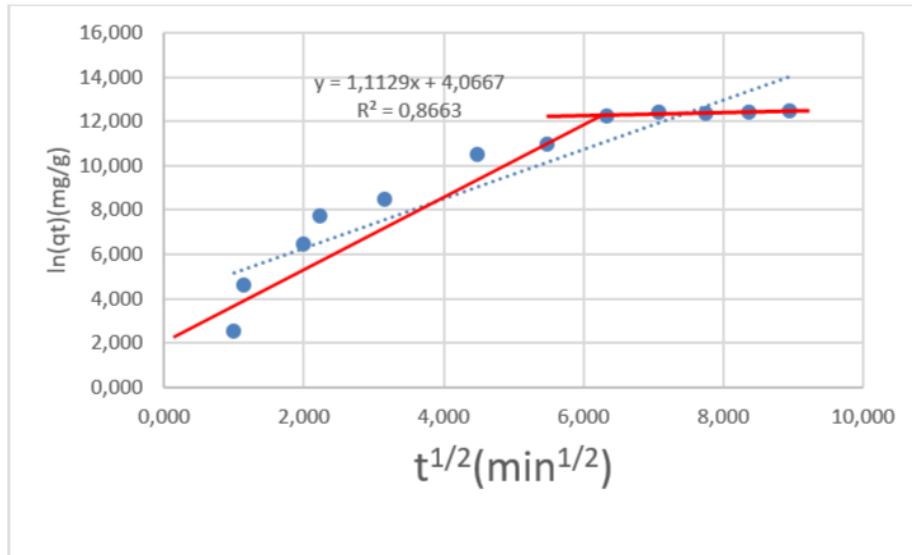


Figure 20 : Modèle de la diffusion intra particulaire de l'adsorption de rouge de méthyle sur du charbon brut en grain.

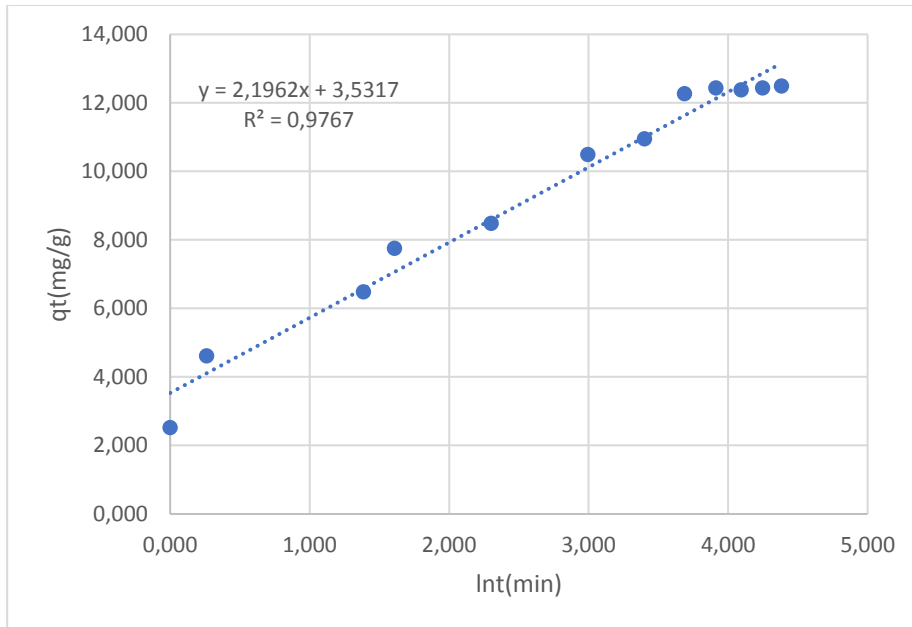


Figure 21 : Modèle cinétique d'Elovich de l'adsorption de rouge de méthyle sur du charbon brut en grain.

Tableau VII : Paramètres de la cinétique d'adsorption du méthyle rouge sur du charbon brut en grain.

Modèle	$q_{e \text{ exp}}(\text{mg/g})$	Cinétique pseudo-premier ordre		
		$k_1(\text{min}^{-1})$	$q_{e \text{ cal}}(\text{mg/g})$	R^2
CB400	12,232	0,066	7,810	0,9384
Modèle	$q_{e \text{ exp}}(\text{mg/g})$	Cinétique pseudo-deuxième ordre		
		$k_1(\text{g/mg.min}^{-1})$	$q_{e \text{ cal}}(\text{mg/g})$	R^2
CB400	12,232	0,018	13,175	0,9986
Modèle	$q_{e \text{ exp}}(\text{mg/g})$	Cinétique de la diffusion intra-particulaire		
		$k_d(\text{g/mg.min}^{1/2})$	$q_{e \text{ cal}}(\text{mg/g})$	R^2
CB400	12,232	1,113	7,039	0,8663
Modèle		Cinétique d'Elovich		
		$\beta(\text{g/mg})$	$\alpha(\text{mg/g.min})$	R^2
CB400	12,232	0,455	10,966	0,9767

Les coefficients de corrélation (R^2) des représentations linéaires des équations du pseudo-deuxième ordre sont meilleurs que ceux du pseudo-premier ordre, de la diffusion intra-particulaire et de la cinétique d'Elovich (tableau VII). Concernant la quantité expérimentale adsorbée (q_{max}), celle-ci est plus importante avec le modèle de pseudo-deuxième ordre qu'avec les modèles pseudo-premier ordre, de la diffusion intra-particulaire et de la cinétique d'Elovich (Tableau VI). Et cette valeur est presque identique à la quantité calculée. Ces résultats montrent que la cinétique pseudo-premier ordre ne décrit pas parfaitement l'adsorption du colorant sur le charbon. Ce qui n'est pas le cas de la cinétique pseudo-deuxième ordre qui décrit parfaitement l'adsorption du rouge méthyle sur le charbon brut. Ce constat confirme les observations de plusieurs chercheurs tels que : Aboua et al., (2018) ; Khakfaoui, (2012) ; Mayeko et al., (2012) et Salleh et al., (2011). Selon ces auteurs, la cinétique pseudo-deuxième ordre est favorable à décrire l'adsorption des colorants anioniques ou cationiques par des charbons issus des déchets agricoles.

Avec la diffusion intra-particulaire, l'on observe deux lignes issues de la fonction $q_t = f(t^{0.5})$ qui ne passe pas par l'origine (figure 20). Ce constat indique que la diffusion du colorant rouge de méthyle dans les pores du charbon brut n'est pas le seul facteur limitant la cinétique l'adsorption. En effet, selon Ouakouak & Youcef (2016), lorsque la diffusion intra-particulaire

est la seule étape de limitation de la vitesse de l'ensemble du processus d'adsorption, la courbe qt en fonction de $t^{0.5}$ passe par l'origine. La double linéarité observée insinue de l'existence de deux étapes : le transfert rapide du rouge de méthyle à partir de la solution et à travers le film liquide jusqu'à la surface externe du charbon brut et la diffusion lente du rouge de méthyle dans les pores du charbon brut, caractérisant la diffusion intra-particulaire au cours du processus d'adsorption (Ouakouak & Youcef, 2016).

Fayoud et al, (2015) indique que le colorant est d'abord adsorbé par la surface externe de sorte que la vitesse d'adsorption soit très élevée. Une fois que la surface externe est complètement saturée, la molécule de colorant diffuse dans les pores internes au sein des particules, et est finalement adsorbée par la surface interne de l'adsorbant. Lorsque les molécules de colorant diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion.

Quant à la bonne corrélation observée avec le modèle cinétique d'Elovich, l'on pourrait noter l'existence d'interactions de type chimique entre la forme anionique du rouge de méthyle et les groupements fonctionnels du charbon brut. Il est à noter que le q_{exp} obtenu lors de cette étude pour un charbon brut carbonisé à 400°C est presque égale au q_{exp} (12,36 mg/g) obtenu par Kouadio et al. (2019) avec un charbon brut carbonisé à 450°C.

III.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les représentations graphiques des isothermes de Langmuir, de Freundlich et d'Elovich de l'adsorption du colorant sont données respectivement par les figures 22, 23 et 24. Les constantes isothermiques sont recensées dans le tableau VIII.

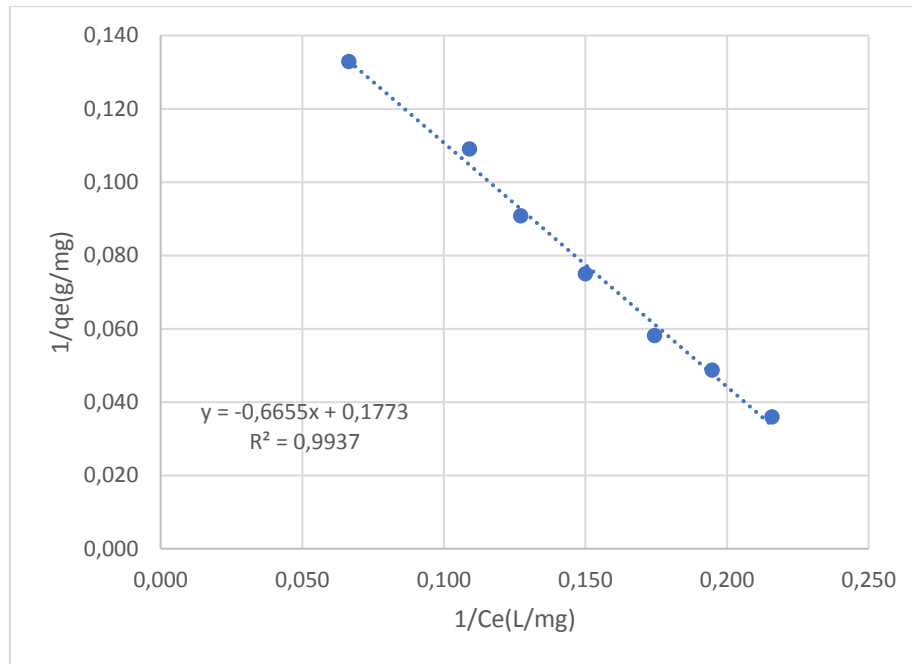


Figure 22 : Modélisation de l'isotherme de l'adsorption de rouge de méthyle sur du charbon brut en grain par l'équation de Langmuir

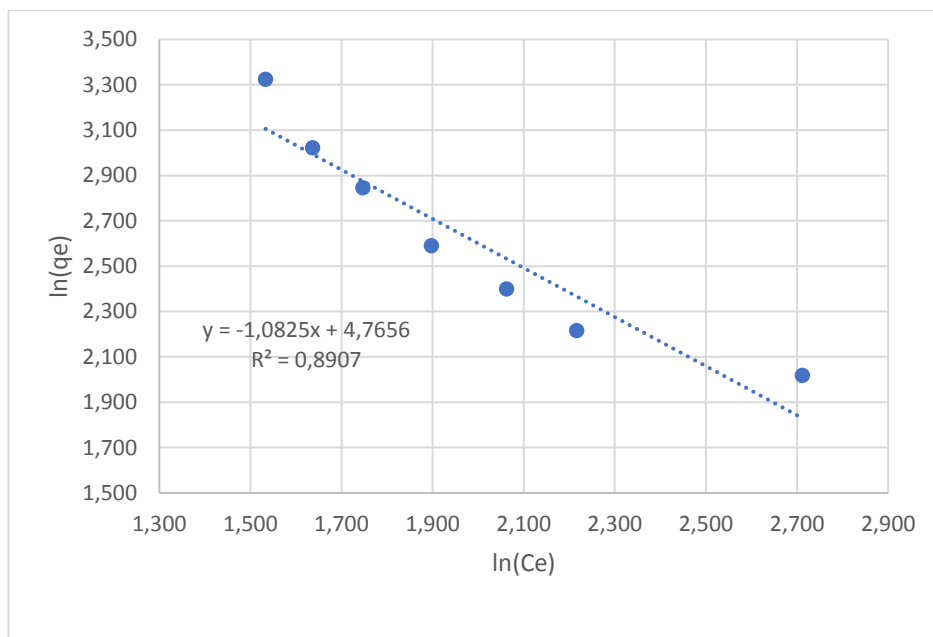


Figure 23 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du rouge de méthyle sur le charbon brut en grain par l'équation de Freundlich.

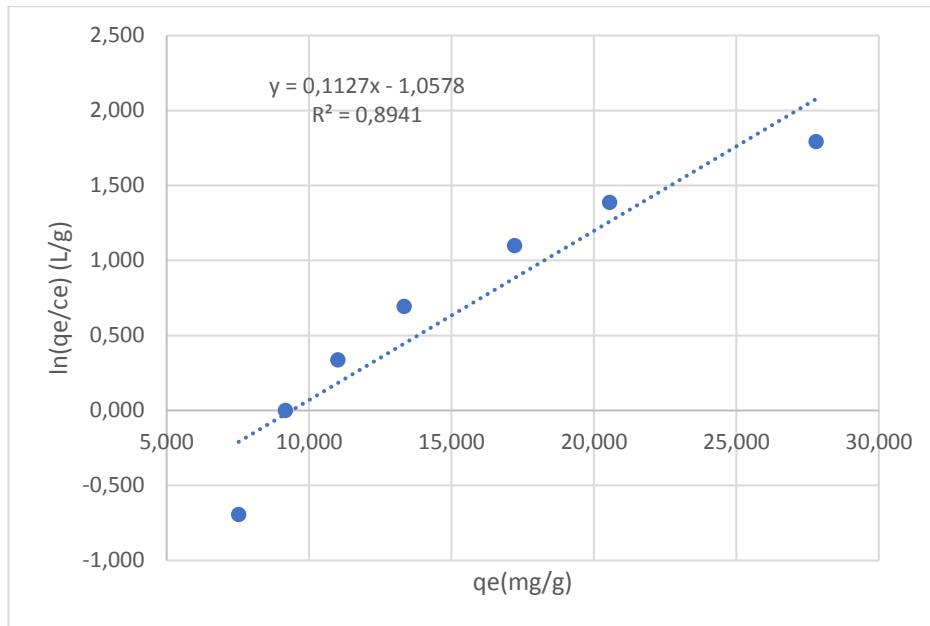


Figure 24 : Modélisation de l’isotherme d’adsorption du rouge de méthyle sur le charbon brut en grain par l’équation d’Elovich

Tableau VIII : Paramètres de l’isotherme d’adsorption du méthyle rouge sur du charbon brut en grain.

Modèles	Paramètres	Valeurs
Langmuir	R^2	0,9937
	$q_{max}(mg/g)$	5,640
	$K_L(L/mg)$	0,266
	$R_L(L/mg)$	0,181
Freundlich	R^2	0,8907
	$K_F(L/mg)$	117,402
	$1/n$	1,083
	N	0,924
Elovich	R^2	0,8941
	$q_m (mg/g)$	8,873
	$k_E (L/mg)$	0,039

La modélisation de l'adsorption du rouge de méthyle sur le charbon brut par le modèle de Langmuir (figure 16) donne pour R^2 , q_{\max} et K_L des valeurs respectives de 0,9937, 5,64 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ et 0,266 $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ (tableau VII). Avec le modèle de Freundlich (figure 17), R^2 , K_L et $1/n$ sont respectivement de 0,8907, 117,402 L/mg et de 1,08 (tableau VII). Concernant l'isothermes de l'Elovich (figure 18), l'on a R^2 , K_E et q_{\max} respectivement de 0,8941, 0,039 L/mg et 8,873 mg/g (tableau VII).

Au vu des résultats, il ressort que le modèle qui reflète le mieux le phénomène d'adsorption du colorant sur le charbon est celui de Langmuir. Cela signifie que l'adsorption du rouge de méthyle sur le charbon brut est réalisée en monocouche sur des sites d'adsorptions énergétiquement homogènes et sans interaction entre les cations adsorbés du colorant (Benhafsia et al., 2018).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette étude qui s'inscrit à la fois dans la dépollution environnementale et la mise en valeur des déchets agricoles a pour objectif d'étudier expérimentalement l'adsorption du rouge de méthyle sur du charbon issu des coques de cabosses de cacao. L'étude a été réalisée suivant trois articulations :

- Etude de quelques paramètres d'adsorption.
- Modélisation de la cinétique d'adsorption.
- Modélisation des isothermes d'adsorption.

A la lumière des résultats, il apparaît que :

- La cinétique d'adsorption du colorant rouge de méthyle (acide anionique) sur le charbon conduit à un temps d'équilibre de 40 min et une quantité adsorbée calculée à l'équilibre de 12,232mg/g.
- L'élimination du colorant rouge de méthyle en solution croît des pH acides au pH basique
- La capacité d'adsorption du colorant rouge méthyle augmente avec l'accroissement de la quantité de matière initiale.
- L'élimination du colorant rouge de méthyle en solution suit une cinétique pseudo-seconde d'ordre.
- Cette élimination se fait selon le modèle isothermique de Langmuir.

En perspective nous proposons de :

- Approfondir l'étude paramétrique d'adsorption par d'autres paramètres réactionnels tels que la température de la solution et la dose de l'adsorbant.
- Identifier d'autres résidus agricoles possédant des matériaux adsorbants pour l'élimination des polluants environnementaux.

REFERENCES

- Aarfane A., Salhi A., El Krati M., Tahiri S., Monkade M., Lhadi E.K., Bensitel M. (2014). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium). *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (6) 1927-1939.
- Aboua K.N., Soro D.B., Diarra M., Dibi K., N'Guette K.R. & Traoré S.K. (2018). Etude de l'adsorption du colorant ornage de méthyle sur charbons actifs en milieu aqueux : influence de la concentration et de l'agent chimique d'activation. *Afrique science*, 14(6) : 322-331.
- Adingra A.A. & Kouassi A.M. (2011). Pollution en lagune Ebrié et ses impacts sur l'environnement et des populations riveraines. *Marine pollution bulletin*, 36 : 48-53.
- Afoufou F & Achour S. (2002). Effet de la préoxydation au permanganate de potassium sur l'élimination des substances humaines par floculation. *Courrier du savoir*. 2 : 41-46.
- Akkouche S. & Amouchas K. (2017). Etude comparative de cinétique d'adsorption de BM sur le charbon actif entre lit fluidisé et un réacteur batch. Mémoire de master en génie des procédés, université A. MIRA-Bejaïa, Algérie, 88 p.
- Alverson WS, Whitlock BA, Nyffeler R, Bayer C & Baum DA (1999). Phylogeny of the core Malvales : Evidence from ndhF séquence data. *American Journal of Botany* 86 (10): 1474-1486.
- Antwi E., Engler N., Nelles M. & Schuch A. (2019). Anaerobic digestion and the effect of hydrothermal pretreatment on biogas yield of cocoa pods residues. *Waste Management*, 88: 131-140.
- Azza K., El Nemer A., EL-Sikaily A. & Ola A. (2009). Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. *Hazardous Materials* 165 : 100-110.
- Ba M.L. (2008). Adsorption de métaux lourds dans des eaux usées par des charbons actifs préparés à partir de biomasse locale. Mémoire d'ingénierie de l'équipement rural, Institut International d'ingénierie de l'eau et de l'environnement, Burkina Faso, 55 p.
- Benabderrahmane M.O. (2006). Biosorption du plomb sur une biomasse (*Pleurotus Mutilus*), Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure Olytechnique.

- Benaissa A. (2012). Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Master en chimie, université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, Algérie, 60p.
- Benhafsa F. M., Kacha S., Leboukh A. et Belaid K. Dj. (2018). Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau*, 31(2) 109-126.
- Bouafia S. (2010). Dégradation des colorants textiles par procédé d'oxydation avancée basée sur la réaction fenton : Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat en géomatériaux et environnement, université de Paris-Est, France, 174p.
- Braudeau J., (1969). Le cacaoyer. *Techniques Agricoles et Productions Tropicales*. Ed. Maisonneuve et Larose, Paris, 304 p.
- Cuatrecasas J., 1964. Cacao and its allies. A taxonomic revision of the genus Theobroma. *Contributions from the United States National herbarium, Washington*, 6, pp: 379 – 614.
- Daimei C., Jian C., Xinlong L., Haipeng Ji & Zhiguo X. (2011). Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. *Chemical Engineering Journal*, 171: 1150– 1158.
- Dawood S. & Sen T.K. (2012). Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetic, mechanism and process design. *Water Research* 46: 1933-1946.
- Deheuvels O., (2003). Dynamiques de plantation I replantation cacaoyères en Côte d'Ivoire: comparaison de choix techniques avec Olympe. Séminaire « Olympe » Montpellier, France, septembre 2003, 13p.
- Demirbas A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials. *A review, Journal of hazardous materials*, 157: 220-229.
- Demol J., 2002. L'amélioration des plantes. Application aux principales espèces cultivées en régions tropicales. Ed. Presses Agronomiques de Gembloux, Belgique, 560 p.
- De Reguardati S. & Barthe W. (2012). Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects Physico-chimiques. Article, 4.
- Derradji C. (2012). Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants Azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un

- traitement biologique. Thèse de doctorat en génie chimique, université Ferhat Abbas, (Sétif, Algérie), 210p.
- Dincer A.R., Guner Y. & Karakaya N. (2006). Coal-based batton ash waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution. *Colloid and interface science*, 293: 303-311.
- Duong D.D. (1998). Adsorption analysis: equilibrium and kinetics. Series on Chemical Engineering. Imperial college Press. London.
- Elovich S.Y., Larinov O.G. (1962). Theory of adsorption from solutions of Non-electrolytes on solid (I) equation of adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. *Izvestiya akademi nauk SSSR. Otdelenie khimicheskikh nauk*, 2 : 209-216.
- Eskes A. & Lanaud C. (1997). Le cacaoyer. In : L'amélioration des plantes tropicales, CIRAD, Montpellier, France, pp : 116-125.
- Faouzia B. (2014). Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisé partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister en génie chimique, université Ferhat Abbas, Algérie, 103 p.
- Farahani M., Abdullah S. R. S., Hosseini S., Shojaeipour S. & Kashisaz M. (2011). Adsorption based cationic dyes using the carbon active sugarcane bagasse. *Procedia Environmental Sciences*, 10: 203-208.
- Fayoud N., Alami Younssi S., Tahiri S., Albizane A.. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes). *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (11) 3295-3306.
- Freundlich, H.M.F. (1906). Uber die adsorption in losungen. *Zeitschrift fur physikalische chemie (Leipzig)*, 57 (A) : 385-470.
- Gherbi N. (2008). Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des métaux naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés. Université de constantine, (Constantine, Algérie), 220p.
- Gueye M. (2015). Développement de charbon actif à partir de biomasse lignocellulosique pour des applications dans le traitement de l'eau. Thèse de doctorat en sciences et technologies

- de l'eau, de l'énergie et de l'environnement, option : énergie, Institut internationale de l'ingénierie de l'eau et de l'environnement, (Ouagadougou, Burkina Faso), 229 p.
- Goudarzi A., Motedayen Aval G., Sahraei R. & hmadpoor H. (2008). Ammonia-free chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin film buffer layer for solar cells. *Thin Solid Films*, 516: 4953-4957.
- Hall K.R., Eaglaton L.C., Acrivos A. & Vermeulen T. (1966). Pore and solid-diffusion kinetic in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fund*, 5: 212-223.
- Hampoh A.H., Ehouman A.G.S., Brou K., Traoré S.K., Koné M. & Dembélé A. (2014). Niveau de contamination en polychlorobiphényles dans les poissons frais pêchés dans la Lagune de Grand-Lahou (Côte d'Ivoire). *European Scientific Journal*, 27(10) ; 116-131.
- Ho Y.S., NgJ Y. & McKay G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. *Methods*, 29: 189-232.
- IARC (International Agency for research on cancer). (1982). Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human «Some industrial chemicals and dyestuffs». Lyon, France. 29, 417 p.
- Joseph O. (2009). Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse de doctorat en chimie, Lyon, (Lyon, France), 206p.
- Khalfaoui A. (2012). Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : Application aux peaux d'orange et de banane. Université Mentouri de Constantine. Algérie, 180p.
- Kokora A.F., Kouadio D.L., Soro D.B., N'Guettia K.R., Dembele A. & Traoré S.K. (2018). Elimination d'un colorant textile sur des adsorbants issus de déchets agricoles. *Revue Ivoirienne des Sciences et Technologies*, 31 : 39-54.
- Konaté Z., Assiri A.A., Messoum F.G., Sekou A., Camara M., Yao-Kouamé A. (2016). Identification de quelques contraintes paysannes en replantation cacaoyère en Côte d'Ivoire. *Revue CAMES*, 4(2) : 51-57.
- Kouadio D. L., Djassou A. C., Koffi A. L. Ch., Traore K. S. (2019). Development of materials for environmental pollution control from cocoa pod shells. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, Volume-6, Issue-10, 40-45.

- Kra D., Kouadio N., Atheba G., Coulibaly B., Allou N., Gbassi K. & Trokourey A. (2019). Modélisation des propriétés adsorbantes de charbons activés issus de deux variétés d'Acacia (auriculiformis et mangium). *International Journal of Innovation and Scientific Research* ISSN 2351-8014 Vol. 13 No. 2 Feb. 2015, pp. 542-553.
- Ladjal N. (2013). Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques. Thèse de doctorat en chimie organique, université de M'Sila, (M'Sila, Algérie), 146 p.
- Langmuir I. (1918). The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40 : 1361-1367.
- Lagergren S. & Svenska B.K. (1898). Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe . *Veternskapsakad Handlingar*, 24 (4): 1-39.
- Lecumberri E., Matees R. & Bravo L. (2007). Dietary fibre composition, antioxidant capacity and physic-chemical properties of a fibre rich product from cocoa. *Food chemistry*, 104(3) : 948-954.
- Low M.J.D., (1960). Kinetic of Chemisorption of Gases on Solids. *Chem. Rev.* 60: 267-312.
- Maamri A. (2017), Impact de l'environnement sur la santé humaine, *Annales des Sciences de la Santé*, N° 10, Vol. 1 : 1-8.
- Malik R., Ramteke D.S. & Wate S.R. (2007). Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27 : 1129-1138.
- Mansour H.B., Boughzala O., Dridi D., Barillier D. & Mosrati R. (2011). Les colorants textiles Sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3) : : 209-238.
- Mane V.S., Mall I.D. & Shrivastava V.C. (2007). Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *J. Environ. Manage*, 84 :390–400.
- Mayeko K.A., Vesitulata P.N., Phanzu J.N., Muanda D.M., Lopaka I.B. & Mulangala M.J. (2012). Adsorption de la quinine bichlorhydrate sur un charbon actif peu coûteux à base de bagasse de canne à sucre imprégnée de l'acide phosphorique. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 6(3): 1337-1359.

- Megoumane E.F. (2016). Elimination du bleu de méthylène par le noyau d'abricot activé. Mémoire de master en chimie, université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algérie, 52 p.
- Metidji M. (2011). Valorisation d'un déchet de bois pyrolysé pour la production de charbon actif. Mémoire de magister en management des projets énergétiques, université M'Hamed Bourara de Boumerdes, Algérie, 70 p.
- Mossu (1990). Le cacaoyer. Collection le technicien d'Agriculture Tropicale, Maisonneuve et Larose, Paris (France) : 159 p.
- Motamayor JC, Rlsterucci AM, Lopez PA, Ortiz CF, Moreno A & Lanaud C (2002). Cacao domestication 1: The origin of the cacao cultivated by the Mayas. *Heredity* 89 (5): 380-386.
- Murat K., Reza D., Cheshmeh S., Aydin H., Semra K. & Alireza K. (2014). Preparation of cetyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite nanomaterial for adsorption of a textile dye. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45: 2565–2577.
- Naidja L. (2010). Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire de magister en chimie analytique, physique et environnement, université Mentouri, Constantine, Algérie, 107 p.
- Nasuha N. & Hameed B.H. (2011). Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. *Chemical Engineering*, 166 :783-786.
- Oliveira T.F. (2011). Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de doctorat. Université d'Orleans, (Orleans, France), 2015p.
- Olodo E. (2018). Côte d'Ivoire : récolte record de cacao en vue pour 2018/2019. Agence ecofin, novembre 2018.
- Ouakouak A.K. & Youcef L. (2016). Phosphates removal by activated carbon. *Sensor letters journal*, 14 (6) : 600-605.
- Petit N. (2007). Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO₂ / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse doctorat, Université de Rennes 1, (Rennes, France), 203p.

- Rashid M.A., Buckley D.E. & Robertson K.R. (1992). Decantaminaton of textile wastewater by powdered activaded carbon. *Geoderma*, 8 : 11-18.
- Reffas A. (2010). Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, (Constantine, Algérie), 170p.
- Rehn L. (1895). Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. *Arch. Klin Chir.*, 50, 588 p.
- Robert L., Ruthven D.M. & Wiley J. (1984). Principles of adsorption and adsorption Proces, Techniques de l'ingénieur, 3 eme Edition : John Wiley and sons. New-York.
- Sadjia B. (2011). Elaboration et caractérisation d'un charbon actif à base de résidus de café : application à l'étude de l'adsorption des colorants en solution aqueuse. Mémoire de magister en chimie et environnement, université Abderrahmane Mira-Bejaia, Algérie, 142 p.
- Salleh M.A., Mahamoud D.K., Karim W.A. & Idris A. (2011). Cationic, anionic dye adsorption by agricultural solid waste. *Comprehensive review desalination*, 280 : 1-13.
- Saida A., Karima B. (2015). Etude cinétique et équilibre d'adsorption du noir eriochrome T, colorant anionique, sur un charbon actif commercial. Mémoire de Master option analyse. Université A. MIRA-Bejaia-Faculté des sciences exactes. Algérie, 110p.
- Sedira N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyau de dates. Mémoire de magister en chimie physique et analytique, université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, Algérie, 144 p.
- Sihem A. (2007). Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux. Magister en chimie, université Mentouri-Constantine, Algérie, 118p.
- Tafer R. (2007). Photodégradation directe et induite de micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoïque). Université Mentouri-Constantine, Algérie, 119p.
- Touati A. (2010). Préparation d'un charbon actif par pyrolyse de la biomasse : cas du noyau du fruit du néflier. Mémoire de magister en génie des procédés, université Larbi Ben M'Hidi Oum El Boughi, Algérie, 141 p.

- Trabelsi H. (2014). Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse. Thèse de doctorat en chimie, université de monastir, (Monastir, Tunisie), 159p.
- Traoré S.K., Koné M., Dembele A., LaFrance P., Banton O. & Houenou P. (2002). Résidus de pesticides organochlorés dans le lait humain d'une zone agricole de Côte d'Ivoire. *Journal de la société Ouest-africaine de chimie*, 13 : 99-109.
- Unuabonah E.I., Adebawale K.O. & Olu-Owolabi B.I. (2007). Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 144: 386- 395.
- Whitlock BA, Bayer C & Baum DA (2001). Phylogenetic relationships and floral evolution of the Byttnerioideae ("Sterculiaceae" or Malvaceae s.l.) based on sequences of the chloroplast gene, *ndhF*. *Systematic Botany* 26 (2): 420-437.
- Wood G.A.R. & Lass R.A. (1989). Cocoa. Tropical agriculture series. Edition, Longman, 620p.
- Yao-Tung L., Weng C.H. & Chen F.Y. (2008). Effective removal of AB24 dye by nano/micro-Size zero-valent iron. *Separation and purification technology*, 64: 26-30.
- Zohra B., Aicha K., Fatima S., Nourredine B. & Zoubir D. (2008). « Adsorption of direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide ». *chem Eng j*, 136, 295-305.
- Zollinger H., 1991. Color Chemistry syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, *Ed, VCH*. 496p.

Résumé

L'élimination des polluants par la technique d'adsorption est une voie prometteuse du fait de son coût assez abordable et de son efficacité. Ce travail de recherche portant sur l'adsorption implique l'effet du pH et de la quantité de matière initiale sur la cinétique d'adsorption, d'une part et d'autre part, la modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption du rouge de méthyle sur le charbon. Les coques de cacao ont été broyées à l'aide de broyeur de marque Retsch SK100. La pyrolyse a été réalisée à 400°C dans un four à moufle de type Nabatherm 30-3000°C. La quantité maximale du rouge de méthyle adsorbée pour un temps d'équilibre de 40 minutes est de 12,232 mg/g. Cette quantité de matière adsorbée augmente avec l'augmentation de la quantité de matière initiale du rouge de méthyle. Quant aux pH, lorsqu'il croît, la quantité de rouge de méthyle absorbée croît également. Les résultats obtenus montrent que les pH basiques permettent de meilleurs rendements d'élimination. Le mécanisme d'adsorption du colorant rouge de méthyle est mieux décrit par le modèle pseudo-deuxième ordre avec un coefficient de corrélation de 0,9986. Quant au tracé des isothermes d'adsorption, il montre que le modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation de 0,9937 représente parfaitement l'adsorption du rouge de méthyle sur le charbon de coque cacao.

Mots clés : adsorption, charbon brut, cabosse de cacao, rouge de méthyle.

Abstract

The removal of pollutants by the adsorption technique is a promising route due to its relatively affordable cost and efficiency. This research work on adsorption involves the effect of pH and amount of starting material on adsorption kinetics, on the one hand, and the modelling of methyl red adsorption kinetics and isotherms on carbon on the other hand. The cocoa shells were ground using Retsch SK100 mills. Pyrolysis was carried out at 400°C in a muffle furnace of the Nabatherm 30-3000°C type. The maximum amount of methyl red adsorbed for an equilibrium time of 40 minutes was 12.232 mg/g. This amount of adsorbed material increases with the increase in the initial amount of methyl red. With respect to pH, as it increases, the amount of methyl red absorbed also increases. The results obtained show that basic pH allows for better removal efficiencies. The adsorption mechanism of the methyl red dye is best described by the pseudo-second order model with a correlation coefficient of 0.9986. As for the plot of adsorption isotherms, it shows that the Langmuir model with a correlation coefficient of 0.9937 perfectly represents the adsorption of methyl red on cocoa hull charcoal.

Key words: adsorption, coal, cocoa pod, methyl red.