



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE 20 AOÛT 1955 - SKIKDA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de :

Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Ingénierie et Gestion de l'Eau

Elimination de vert de malachite par adsorption sur un biosorbant à base des coquilles d'arachide.

Réalisé par : -BOUHEDJA Nada
-BOUAKAZ Djihane

Soutenu le 23/06/2026, devant le jury suivant :

N°	Nom et Prénom	Grade	Établissement d'affiliation	Qualité
1	GUENDOZ Samira	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Encadrant
2	CHENOUF Meriem	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Président
3	BEKOUCHE Karima	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Examinatrice
4	KHELFAOUI Malika	MCA	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Examinatrice

Année Universitaire **2025- 2026.**



Remerciement

Nous rendons grâce à dieu, miséricordieux de nous avoir soutenu et donné la volonté, la persévérance et l'obstination réaliser ce travail et durant toutes nos années d'études.

Nous tenons particulièrement à exprimer notre reconnaissance à **Mme GUENDOUZ SAMIRA**, notre encadreur à l'université de Skikda, nous le remercions pour avoir accepté d'encadrer ce travail, son orientation et ses précieux conseils, pour son esprit d'ouverture et sa disponibilité durant l'élaboration de ce travail ; Madame a toujours été pour nous une source d'inspiration et un exemple de femme battante, ayant su surmonter les défis avec courage persévérance et détermination.

Nos remerciements à tous nos enseignants de département de science et Technologie département génie des procédés et de vie pour leurs soutiens pendant tout notre parcours universitaire et à tous les ingénieurs de laboratoire.

Nous adressons aussi nos vifs remerciements tous membres du jury, pour avoir accepté de présider notre jury de soutenance, et pour avoir bien accepté d'examiner notre travail.

A la fin, un grand merci à tous ceux qui ont contribué d'une façon ou d'autres, de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire de fin d'étude. Sans oublier nos collègues d'études et particulièrement notre promo.



Dédicace



C'est avec un grand plaisir que je dédie ce mémoire à ceux que j'aime le plus au monde.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon Cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.

A mon père celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir.

A ma grande sœur SARA et mon grand frère HOUSSEM ; je dédie ce travail dont le grand plaisir leur revient en premier lieu pour leurs conseils, aides, et encouragements.

A leurs enfants ACIL, MIRNA, JOUDE et YAZAN mes coups de Cœur.

A mon frère RAMY à l'étranger ; mon exemple éternel.

A Mon binôme DJIHANE BOUAKAZ pour sa patience et sa compréhension tout ou long de ce projet.

Sans oublier tous mes amis et mes collègues.

NADA BOUHEDJA



Dédicace



Je dédie ce travail à la source d'amour, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, ma mère.

Mon support dans ma vie, celui qui s'est sacrifié pour me voir réussir et m'a guidé vers la réussite, mon père.

Je dédie également ce travail à ma chère sœur KHAOULA, et à mes chers frères YOUSSEF, MOHAMED et WASSIM.

À mon oncle FATEH, pour son soutien et ses encouragements.

À mes chères amies KHAOULA, CHOUROUK et MERIEM, pour leur amitié sincère et leur soutien.

Je dédie aussi ce travail à tous les enseignants et toutes les enseignantes du département de génie des procédés.

À toutes les personnes qui m'ont aidée, encouragée et accompagnée durant mes études.

BOUAKAZ DJIHANE

Liste des figures

Figure II.1 : Phénomène d'adsorption.	15
Figure II.2 : Schéma représentatif du mécanisme d'adsorption.	17
Figure II.3: Quatre types d'isothermes.	19
Figure III.1 : Structure de la molécule VM	27
Figure III.2 : Aspect visuel de VM	27
Figure III.3 : Solution mère de VM.....	28
Figure III.4 : Coquilles d'arachide	29
Figure III.5 : Coquilles d'arachide préparés.....	29
Figure III.6 : Activation chimique par KOH.....	30
Figure III.7 : Activation chimique par KI	30
Figure III.8 : Montage expérimentale (avant ajoute H_2O_2).....	31
Figure III.9 : Après ajoute H_2O_2	31
Figure III.10 : Biomasse Activée	31
Figure III.11 : Photo de Spectrophotomètre.....	33
Figure III.12 : Principe d'un spectrophotomètre UV-vis	33
Figure III.13 : Principe de diffraction des rayons X	34
Figure IV.1 : Détermination de point charge nulle de l'adsorbant.....	39
Figure IV.2 : Analyse FTIR de CA Brute.	40
Figure IV.3 : Analyse FTIR de CA Activée.....	39
Figure IV.4 : Image EDX des coquilles d'archide brute.	41
Figure IV.5 : Image EDX des coquilles d'arachide activée.	42
Figure IV.6 : diagramme DRX (brute).....	43
Figure IV.7 : diagramme DRX (activée).....	43
Figure IV.8 : courbe d'étalonnage de vert de malachite	44
Figure IV.9 : Effet de mode d'activation.	45
Figure IV.10: Effet de dose de biosorbant.	46
Figure IV.11 : Effet de Température sur la quantité adsorbée de VM.	47
Figure IV.12 : Effet de Température sur le rendement de l'élimination de VM.....	48
Figure IV.13 : Effet de concentration de l'adsorbant sur la quantité adsorbée de VM.....	49
Figure IV.14 : Effet de la concentration initial de l'adsorbant sur.....	50
Figure IV.15 : effet de pH sur la quantité adsorbée de VM.	51
Figure IV.16 : Effet de pH sur le rendement d'élimination de VM.	52
Figure IV.17 : Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre.	53
Figure IV.18 : Cinétique d'adsorption du pseudo deuxième ordre.	53
Figure IV.19 : L'application de modèle d'adsorption d'Elovich.	55
Figure IV.20 : L'application de modèle d'adsorption de diffusion intra-particulaire.....	56
Figure IV.21 : L'application de l'isotherme d'adsorption de Freundlich.	57
Figure IV.22 : L'application d'isotherme d'adsorption de Langmuir.....	57

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	10
Tableau I.2 : Classification chimique des colorants synthétiques.....	11
Tableau I.3 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.	14
Tableau II.1 : comparaison entre l'adsorption physique et L'adsorption chimique.....	17
.Tableau III.1 : Couleur de vert de malachite en fonction du pH.....	29
Tableau III.2 : Couleur de vert de malachite en fonction du pH.....	30
Tableau III.3 : Propriétés physico-chimiques du Vert de Malachite.....	44
Tableau IV.1 : Composition élémentaire de Coquilles d'arachide brute déterminée par EDX45	
Tableau IV.2 : Paramètres obtenus pour les deux modèles cinétiques étudiés.	57
Tableau IV.3 : les paramètres et constantes cinétiques d'adsorption d'Elovich.	58
Tableau IV.4 : les paramètres et constantes cinétiques d'adsorption de diffusion intra-particulaire.....	59
Tableau IV.5 : Paramètres obtenus pour les deux isothermes étudiés.	61

*Liste des abréviations
et des symboles*

VM : VERT DE MALACHITE

CA : COQUILLE D'ARACHIDE

DCO : DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE

DBO₅ : DEMANDE BIOLOGIQUE EN OXYGENE SUR 5 JOURS

UV : ULTRA-VIOLET

pH : POTENTIEL HYDROGENE

I : INTENSITE LUMINEUSE

A : ABSORBANCE

FTIR : SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

MEB : MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

EDX : SPECTROSCOPIE DISPERSIVE EN ENERGIE DES RAYONS

DRX : DIFFRACTION DES RAYON X

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux.....	iii
Liste des abréviations et des symboles.....	v
Introduction Générale.....	1

Partie I: Etude Bibliographique

Chapitre I : Pollution des eaux par colorants – Enjeux et conséquences

I.1	Introduction	4
I.2	Pollution des eaux	4
I.2.1	Définition	4
I.2.2	Types de pollution.....	4
I.2.3	Origine de la pollution des eaux.....	5
I.3	Contaminants de l'eau.....	6
I.4	Contamination de l'eau par les colorants	9
I.4.1	Définition	9
I.4.2	Types des colorants	9
I.4.3	Classification des colorants.....	9
I.5	Aspect toxicologique.....	11
I.5.1	Toxicité sur la santé humaine.....	11
I.5.2	Toxicité sur les milieux aquatiques.....	11
I.6	Procède d'élimination des colorants des effluents aqueux	12
I.7	Loi et réglementation.....	12
I.8	Conclusion.....	13

Chapitre II : Généralité sur le phénomène d'Adsorption

II.1	Introduction	15
II.2	Définition de l'adsorption	15
II.3	Types d'adsorption.....	15
II.3.1	Adsorption physique (physisorption) :.....	16
II.3.2	Adsorption chimique (chimisorption)	16
II.4	Mécanisme d'adsorption.....	16
II.5	Facteurs influençant l'adsorption	17
II.5.1	Surface spécifique	17

II.5.2	Température.....	17
II.5.3	pH.....	18
II.5.4	Concentration	18
II.6	Types Isothermes d'adsorption.....	18
II.7	Modèles des isothermes d'adsorption	20
II.7.1	Modèle de Langmuir	20
II.7.2	Modèle de Freundlich.....	20
II.7.3	Modèle de Temkin	21
II.7.4	Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)	21
II.8	Cinétique d'adsorption.....	22
II.9	Thermodynamiques d'adsorption.....	24
II.10	Applications de l'adsorption dans le traitement des eaux	25
II.11	Conclusion.....	25

Partie II: Etude expérimentale

Chapitre III : Matériel et méthodes

III.1	Introduction	27
III.2	Préparation de l'adsorbat.....	27
III.3	Sélection et préparation de l'adsorbant	29
III.4	Activation chimique des coquilles d'arachide.....	29
III.4.1	Activation chimique par solution d'hydroxyde de potassium KOH	29
III.4.2	Activation chimique par solution d'iodure de potassium KI	30
III.4.3	Activation chimique par solution d'iodure de potassium KI /H ₂ O ₂	30
III.5	Protocole expérimentale d'adsorption du colorant vert de malachite	31
III.6	Méthodes analytiques.....	32
III.6.1	Spectrophotométrie UV-vis.....	32
III.6.2	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	33
III.6.3	Diffraction à rayon X (DRX)	34
III.6.5	Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	35
III.7	Exploitation des résultats	35
III.8	Conclusion.....	36

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1	Introduction	38
IV.2	Caractérisation de biosorbant	38
IV.2.1	Détermination du point de charge nulle (PCN).....	38
IV.2.2	Caractérisation de l'adsorbant par FTIR	39
IV.2.3	Caractérisation de l'adsorbant par MEB-EDX.....	40
IV.3	Caractérisation de l'adsorbant par DRX	43
IV.4	Dosage de colorant	44
IV.5	Effet des paramètres opératoire sur le phénomène d'adsorption de VM sur les coquilles d'arachide	45
IV.5.1	Effet de mode d'activation	45
IV.5.2	Effet de dose de biosorbant	46
IV.5.3	Effet de Température.....	47
IV.5.4	Effet de concentration initiale de VM	48
IV.5.5	Effet de pH	50
IV.6	Modélisation des cinétiques et isothermes d'équilibre d'adsorption de VM sur les coquilles d'arachide.....	52
IV.6.1	Modèle pseudo premier ordre.....	52
IV.6.2	Modèle pseudo deuxième ordre	53
IV.6.3	Modèle d'Elovich.....	54
IV.6.4	Modèle de diffusion intra-particulaire.....	55
IV.6.5	Isotherme de Freundlich.....	57
IV.6.6	Isotherme de langmuire	57
IV.6.7	Conclusion.....	57
Conclusion Générale.....		60
Références bibliographiques		62

Introduction générale

Depuis l'antiquité les hommes produisent plus de composés chimiques dans l'eau due aux activités domestiques, agricoles, industrielles qui deviennent une source de pollution. Au cours du XX^e siècle, on a pris de plus en plus conscience de l'impact de pollution sur l'environnement et la santé publique, et cette prise de conscience a conduit à la mise au point et à l'application de méthodes et de technologies visant à réduire la pollution, les chercheurs ont essayés toujours de trouver de nouvelles méthodes de traitement de l'eau, plus écologiques et peu coûteuses [1].

La pollution, en particulier la pollution par les colorants (principalement synthétiques issus de l'industrie textile), constitue une menace grave pour les écosystèmes aquatiques et la santé humaine, car elle réduit la biodiversité et la lumière dans l'eau, elle peut provoquer des maladies chroniques comme cancers, cardiopathies et des allergies [2].

Il y a plusieurs procédés de décontamination de l'eau qui sont possibles dans le cas d'espèces chimiques solubles tels que : la coagulation-floculation, l'oxydation, la filtration et l'adsorption qui reste une technique de choix vu son coût et sa facilité de mise en œuvre. Parmi les matériaux adsorbants, nous pouvons citer les coquilles d'arachide (riches en matière lignocellulosiques) [3].

La présente étude s'inscrit dans le cadre de recherche de solutions durables et économiques pour le traitement des eaux contaminée par les colorants organiques. Elle vise à valoriser un déchets agroalimentaire abondant, à savoir les Coquilles d'arachide, en tant qu'adsorbant naturel pour l'élimination d'un colorant cationique largement utilisé dans divers industries : le Vert Malachite. Ce colorant est reconnu pour sa stabilité chimique, sa persistante dans l'environnement et ses effets toxiques sur les organismes aquatique et la santé humaine.

Afin d'améliorer les propriétés absorbantes des Coquilles d'arachide, une activation chimique a été réalisée à l'aide de différents agents activateurs tels que le KI, le KOH et le système KI/H₂O₂. Cette activation permet de modifier la structure superficielle du matériau, d'augmenter sa porosité et de développer de nouveaux sites actifs susceptibles de favoriser l'adsorption du colorant.

Dans ce contexte, le but de ce travail est d'éliminer le colorant cationique Vert Malachite à partir des solutions aqueuses par les coquilles d'arachide activées par KI/H₂O₂, ainsi l'influence de certains paramètres a été étudiée tels que la masse d'adsorbant, le pH et la température ; La cinétique d'adsorption et les isothermes d'adsorption ont aussi été étudiés.

Ce mémoire est présenté en deux grandes parties :

La première partie est une synthèse bibliographique qui englobe des :

- Généralités sur la pollution des eaux.
- Rappel sur les colorants, ses types, ses classifications et ses effets toxiques.
- Rappel sur l'adsorption, la cinétique, les isothermes et leurs différents modèles.

La deuxième partie comporte :

- Exploitation des produits, matériels et du protocole expérimental adopté.
- La préparation, l'activation et la caractérisation des Coquilles d'arachide à l'aide de différentes techniques analytiques telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB), afin d'étudier les propriétés structurales, morphologiques et chimiques du matériau adsorbant.
- Discussion des résultats expérimentaux.

Et nous avons terminé par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives futures de cette recherche.

Chapitre I

Pollution des eaux par colorants : Enjeux et conséquences

I.1 Introduction

La pollution des eaux par les colorants est un problème environnemental très grave lié au développement industriel. Les industries textiles, les industries du papier, les industries du cuir et les industries chimiques rejettent des substances colorées qui ne se dégradent pas facilement. Leur existence dans les milieux aquatiques dégrade la qualité de l'eau, diminue la transmission de la lumière et déséquilibre les écosystèmes. Il faut donc agir rapidement pour limiter la pollution des eaux par les colorants. Ces polluants sont toxiques et persistants, demandent des méthodes de traitement efficaces afin de réduire leurs impacts sur l'environnement et la santé humaine [4].

I.2 Pollution des eaux

I.2.1 Définition

"La pollution est une modification défavorable du milieu qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'activité humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes." (Définition donnée par le comité scientifique officiel de la Maison Blanche, in Ramade, 1992) [5].

La pollution de l'eau c'est la dégradation ou l'altération des caractéristiques de l'eau qui la rend nuisible pour les êtres humains, les animaux et les végétaux. Cette modification pourrait être due à l'ensemble des substances toxiques que les êtres humains ont déversées dans l'écosystème. Selon l'origine et la caractéristique des polluants, ainsi que le type de préjudice causé (effet sur la santé publique, équilibre écologique des rivières ou des lacs, etc.), divers paramètres de classification peuvent être appliqués. L'eau polluée qui touche les rivières, les mers, les eaux souterraines et les lacs découle du déversement d'eaux résiduelles non traitées ou insuffisamment traitées. Cela peut entraîner une détérioration des écosystèmes. La situation est d'autant plus préoccupante pour les eaux usées industrielles, qui présentent une forte toxicité [6].

I.2.2 Types de pollution

Selon le type de polluant on distingue trois types principaux de pollution de l'eau :

I.2.2.1 Pollution chimique

La pollution chimique des eaux résulte de la libération de certaines substances minérales toxique dans le cours d'eau (comme : l'ammoniac, les nitrates, les phosphates, métaux lourds, fluorures, particules minérales). Ces polluants ont un effet toxique à la fois sur les humains et sur l'écosystème environnant, car ils ne peuvent être éliminés efficacement. Les formes de pollution chimique les plus fréquemment mentionnées sont liées à l'utilisation d'hydrocarbures, de solvants et de pesticides. De plus, les polluants gazeux contribuent également à la dégradation de l'atmosphère et de la couche d'ozone [5].

I.2.2.2 Pollution physique

Quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par multi-facteurs ça s'appelle la pollution physique, elle regroupe les pollutions mécaniques (effluents solides), thermiques (chauffage de l'eau) et nucléaires (retombées d'éléments radioactifs issus d'explosions d'armes nucléaires, résidus de centrales atomiques et d'accidents nucléaires) [6].

I.2.2.3 Pollution biologique

L'ensemble des êtres vivants abandonnent des éléments organiques (comme des feuilles ou des fruits morts, des plumes ou des cheveux). A travers leur métabolisme vital, certains excrètent chaque jour des composés et des milliards de micro-organismes. Ces résidus sont gardés au sol ou enfouis sous terre, voire emportés par l'écoulement pour finalement atteindre les cours d'eau de surface ou les aquifères souterrains après avoir subi des modifications physiques, chimiques, ou biologiques [7]. Les micro-organismes provoquent une contamination qui est constituée des bactéries ou de parasites très virulents. Les micro-organismes se trouvent dans l'eau, les aliments et le milieu naturel. L'eau est un moyen essentiel qui sert de foyer naturel ou un moyen de transport, les micro-organismes dans l'eau de boisson constitue une menace sur la santé publique. Les plus importants pollueurs biologiques parmi les êtres vivants sont les humains grâce aux contaminants fécaux qui a l'impact direct sur les sources d'eau potable. Les humains et les animaux domestiques sont donc souvent contaminés par des micro-organismes pathogènes [6].

I.2.3 Origine de la pollution des eaux

I.2.3.1 Pollution domestique

Elle provient des différents usages des habitants et en général véhiculé par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration. La pollution domestique se caractérise par la

présence des germes fécaux de fortes teneurs en matières organiques des sels minéraux et des détergents. Elles sont constituées par des eaux de vannes (noires) et des eaux grises :

- Les eaux grises sont constituées essentiellement d'excréments humains, de l'eau ménagère de vaisselle chargées de détergents, de graisses, etc.
- Les eaux noires constituées de rejets de toilette chargées de matières azotées, phosphatées et de germes fécaux [9].

1.2.3.2 Pollution agricole

L'activité agricole modifie fortement la qualité et la dynamique de l'eau dans le milieu par la transformation du couvert végétal, le travail du sol, l'apport de fertilisants et de pesticides. Plusieurs fermiers épandent de l'engrais et des pesticides sur leurs cultures en espérant obtenir de meilleures récoltes. Il n'y a cependant pas uniquement des effets positifs reliés à cette technique. La plupart des pesticides ne sont pas sélectifs : ils éliminent les parasites, mais aussi des insectes qui sont utiles comme les vers de terre qui sont utiles pour l'aération du sol [8].

Le nitrate issu de l'agriculture est le contaminant chimique le plus courant dans les eaux souterraines aquifères du monde. Les pressions agricoles sur la qualité de l'eau proviennent des systèmes de culture, d'élevage et d'aquaculture, qui se sont étendus et intensifiés pour répondre à la demande alimentaire croissante liés à la croissance démographique et aux changements dans les habitudes alimentaires.

Cette pollution provient tant des pesticides et des engrais utilisés dans les cultures, que des résidus de l'élevage de bétail. La pollution de l'eau par le biais de l'agriculture a des effets négatifs directs sur la santé humaine. Elle impacte également les écosystèmes aquatiques [9].

1.2.3.3 Pollution industrielle

Les industries rejettent différents types d'eaux usées en fonction de leur secteur d'activité. On peut y retrouver des matières organiques, des graisses, des hydrocarbures, des métaux, des produits chimiques, des eaux chaudes et des matières radioactives. Tous ces éléments non traités correctement peuvent engendrer des pollutions des eaux souterraines et des milieux dans lesquelles ils sont rejetés [9].

1.3 Contaminants de l'eau

On distingue plusieurs catégories de polluants de l'eau [10] tels que :

- **Les sels minéraux** : Ils représentent à la fois par les masses mises en cause et par les effets biologiques des polluants majeurs qui nuisent à la potabilité des eaux superficielles voir même aux usages industriels si leur concentration est assez importante [11].
- **Les acides et les alcalins** : Déchargés par l'industrie chimique et autres installations industrielles, ils sont indésirables non seulement pour les activités récréatives (nage, pêche, navigation), mais aussi pour la vie aquatique sachant qu'il est généralement admis que pour la survie des poissons le pH doit se situer dans une fourchette comprise entre 4,5 et 9,5. En théorie le pH doit être neutre pour que l'eau soit considérée comme pure. Sans omettre le fait que le fonctionnement des stations d'épuration peut également être perturbé par la présence de ces polluants [12].
- **Les matières en suspension (MES)** : Elles désignent toutes les matières organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau pour donner une eau trouble. Les MES diminuent la luminosité dans l'eau freinant ainsi la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent dans le milieu diminue, et les espèces animales en souffrent [13].
- **Les matières organiques (MO)** : Ce sont tous des déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre et le lactosérum des industries agroalimentaires ainsi que les hydrocarbures. A l'inverse des MES, ces matières constituent une nourriture de choix pour les micro-organismes et provoquent leur prolifération. Les micro-organismes se mettent alors à vider le milieu de son oxygène qui s'avère fatal pour la vie aquatique. Lorsque le milieu se retrouve totalement vidé de son oxygène les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{2-}), qu'elles réduisent en sulfure qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène en engendrant une odeur d'œufs pourris [12]. Cette odeur nauséabonde est caractéristique d'une eau très polluée.
- **Les matières inhibitrices (MI)** : Elles s'avèrent toxiques pour les daphnies (zooplancton). On y trouve des métaux ou métalloïdes (mercure, plomb), des pesticides dont notamment les organochlorés (lindane), certaines huiles minérales et certains hydrocarbures. Les MI présentent des risques d'effets toxiques immédiats ou différés par accumulation dans les chaînes alimentaires et des risques d'effets cancérogènes [12].
- **Les déchets solides divers** : Ce sont des objets divers d'origines variées qui posent des problèmes d'esthétique (rejet sur les rives et les plages) et de gêne (avarie à des engins de pêche) et peuvent en se déposant sur les fonds causer des préjudices à la faune et à la flore aquatique [12].

- **Les détergents synthétiques :** Ils comprennent un groupe de produits qui sont à la fois émulsionnants et moussants. Ils ont plusieurs inconvénients tels que la formation de mousse sur les rivières qui apparaît à partir de 0,3mg/l à 1mg/l. Leur dégradation par les bactéries peut aboutir à des molécules non moussantes mais non biodégradables qui peuvent s'accumuler dans les organismes. De même qu'en AEP le goût de savon peut apparaître à des doses très faibles (quelques µg/l) [14].
- **Les phénols :** Le phénol est un polluant organique de l'eau. Sa structure est simple mais il comporte un cycle aromatique et une fonction alcool (-OH). A température ordinaire, il se présente comme un solide blanc cristallisé. Le phénol est un composé utilisé dans l'industrie chimique (médecine et pharmaceutique). Il est très irritant pour les yeux et la peau et très toxique, d'où les précautions à prendre en le manipulant. Une dose de 1mg/l est suffisante pour anéantir la plupart des espèces aquatiques. La teneur en phénol dans les eaux potable doit être inférieure à 0.1µg/l [15].
- **Les métaux lourds :** On appelle métal lourd l'élément naturel (métal ou métalloïde dans certains cas), caractérisé par une masse volumique assez élevée supérieure à 5g/cm³. Actuellement dans la nature, 41 métaux et 5 métalloïdes sont identifiés [12]. Les métaux lourds sont des micropolluants de nature à causer des problèmes, même présents sous forme de traces de l'ordre du microgramme par litre [16].
- **Les matières colorantes :** Dans la pollution de l'eau industrielle, la couleur produite par les petites concentrations de colorants synthétiques dans l'eau est importante, car en plus d'avoir les effets toxiques possibles, la couleur de l'eau est visiblement désagréable. Les effluents de la teinture textile sont généralement très colorés avec de grandes quantités de matières organiques en suspensions. Les colorants synthétiques sont conçus pour être récalcitrants à la biodégradation et donc les processus de traitement biologique sont inefficaces pour éliminer la couleur des eaux usées [17]. En outre, les produits de dégradation de certains colorants sont toxiques. L'adsorption est largement utilisée pour éliminer ces polluants des eaux usées.
- **La pollution thermique :** Elle est due au rejet des eaux utilisées pour le refroidissement des installations industrielles diverses. Cet échauffement engendre de nombreux inconvénients tels que l'appauvrissement des eaux en oxygène, l'action stimulante sur la vitesse de multiplication d'algues, la croissance de l'activité bactérienne, etc. [18].

I.4 Contamination de l'eau par les colorants

I.4.1 Définition

Les colorants sont généralement des composés organiques, naturels ou synthétiques, capables de colorer de manière durable le support sur lequel elles sont appliqués, sont couramment employés dans les secteurs de l'impression, de l'alimentation, des cosmétiques et des cliniques. Toutefois, ces teintures sont responsables de la pollution une fois rejetées dans l'environnement [19]. Ils se distinguent par leur aptitude à capter les lumières dans le spectre visible (380 à 750 nm) [20]. Les colorants sont généralement composés d'une combinaison de groupes chromophores, d'auxochromes et de structures aromatiques [21].

I.4.2 Types des colorants

I.4.2.1 Colorants naturels

On les trouve fréquemment, particulièrement dans les végétaux, les microorganismes et l'organisme des animaux. De nos jours, les colorants naturels connaissent une large application dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des normes réglementaires plus sévères [19].

I.4.2.2 Colorants synthétiques

Un véritable colorant est une substance qui détient des caractéristiques distinctes, indépendantes les unes des autres. Le tableau I.1 présente un récapitulatif des groupes chromophores et auxochromes principaux.

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [20].

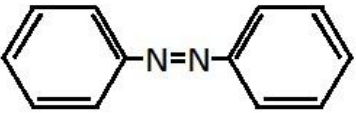
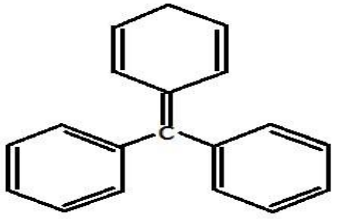
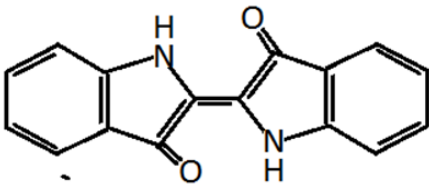
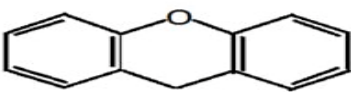
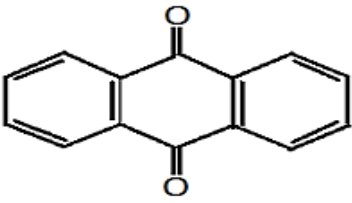
Groupes chromophores		Groupes auxochromes	
-N=N-	Azoïque	-OR	Alcoxy
>C=O	Carbonyle	-NH ₂	Amino
-NO ₂	Nitro	-N(CH ₃) ₂	Diméthylamine
-N=O	Nitroso	-OH	Hydroxyle

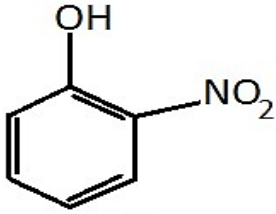
I.4.3 Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique (anthraquinone, azoïque, etc.) ou selon leur mode de fixation sur la fibre textile. Les principaux groupes de colorants classés selon le mode de fixation sont présentés ci-dessous.

Par ailleurs, les colorants synthétiques sont également classés selon leur structure chimique et leur mode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) [21].

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants synthétiques [22].

Classe de colorant	Caractéristiques et application	Structure chimique de base
Azoïques	Ils présentent une liaison azoïque unissant deux noyaux benzéniques.	
Triphénylméthanes	Ce sont les plus anciens colorants artificiels, couvrant une gamme de couleurs allant du jaune au bleu, sans oublier le rouge et le vert.	
Indigoïdes	De plus en plus populaires pour la coloration à l'indigo, leur nom dérive de l'indigo dont ils sont issus.	
Xanthènes	Ils possèdent une fluorescence intense et sont rarement utilisés comme colorants.	
Anthraquinoniques	La formule générale issue de l'anthracène indique que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel des groupes hydroxyles ou amino peuvent se fixer.	

Nitrés et nitrosés	Ils possèdent une structure moléculaire où l'on note la présence d'un groupe nitro (-NO ₂) en position ortho par rapport à un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupe aminé).	
---------------------------	---	---

I.5 Aspect toxicologique

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont donc toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

I.5.1 Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites.

Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane.

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chéilite de rouge) [23].

I.5.2 Toxicité sur les milieux aquatiques

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques.

La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg.L⁻¹, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues.

Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO₅ et la DCO, diminuant la capacité de ré-aération des cours d'eau et retardent l'activité de photosynthèse [23].

I.6 Procède d'élimination des colorants des effluents aqueux

Il y a une multitude de méthodes utilisables pour l'élimination et/ou la récupération des colorants contenus dans les rejets industriels [24]. On peut classer ces procédés, à la manière d'un choix arbitraire, en sept catégories distinctes :

1. Extraction liquide-liquide.
2. Techniques de séparation membranaire.
3. Procédés d'oxydation avancés.
4. Précipitation chimique.
5. Coagulation-floculation.
6. Oxydation biologique.
7. Sorption et bio sorption.

I.7 Loi et réglementation

Des travaux expérimentaux sur les animaux ont révélé, que certains colorants sont toxiques ; c'est la raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels.

En Europe les colorants utilisés dans les denrées destinées à l'alimentation humaine sont réglementés par le Décret n° 89-674 du 18 septembre 1989 et l'Arrêté du 2 octobre 1997[25] [26]. Ces différents textes ont pour but essentiel d'établir une liste « positive » autorisant l'utilisation de tous les produits y figurant et à l'inverse tout ce qui n'est pas référencé sur la liste est interdit.

Donc la législation sur les rejets d'eaux résiduelles devient de plus en plus stricte (Commission européenne, 2003) [27].

En France, il existe des conventions mises en place pour permettre de limiter la pollution des eaux en appliquant le principe « pollueur-payeur » (Journal officiel de la République Française, 2006) [28].

L'Algérie est dotée d'une réglementation, Loi 06-141, sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique (Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire, 2006) [29]. Le Tableau I.3 précise les limites réglementaires de ces rejets. Mais malheureusement dans les pays africains et notamment en Algérie, les conventions qui nous

permettent de définir les responsabilités de chacune des parties mise en cause lors du rejet restent une culture très loin à l'application en réalité.

Tableau I.3 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles [30].

Paramètres	Unité	Valeur limite	Tolérance aux valeurs limites
Température	°C	30	35
pH	–	6,5-8,5	6-9
DBO ₅	mg/L	150	200
DCO	mg/L	250	300
Matière décantables	mg/L	0,4	0,5
Matières non dissoutes	mg/L	30	40

I.8 Conclusion

Les rejets des usines textiles qui emploient des colorants organiques de synthèse sont responsables d'une pollution particulièrement préoccupante pour l'environnement et la santé publique. L'élimination (ou du moins, la réduction) de ce polluant dans les eaux usées traitées doit se faire sans transfert vers d'autres milieux. Cela implique également le développement de procédés de traitement capable d'assurer la minéralisation des colorants comme le vert malachite, afin de promouvoir la durabilité des ressources en eau. En ce sens, l'adsorption constitue une voie innovante et prometteuse, forte de perspectives précieuses et notables pour l'élimination de ce type de polluants et la sauvegarde des ressources aquatiques [23].

Chapitre II
Généralité sur le phénomène d'Adsorption

II.1 Introduction

Malgré les progrès récents réalisés dans le domaine du traitement des eaux usées et le développement de nouvelles technologies, le procédé d'adsorption demeure l'une des méthodes de séparation les plus importantes. Il est largement utilisé en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de son efficacité dans la purification des gaz et des liquides, dans divers domaines tels que les industries pétrolières, pétrochimiques, chimiques, ainsi que dans les applications environnementales et pharmaceutique.

Dans ce contexte, l'adsorption apparaît comme une solution prometteuse pour l'élimination des colorants présents dans les milieux aqueux, notamment le vert malachite.

II.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique au cours duquel des molécules d'une substance, appelée adsorbat (à l'état gazeux ou liquide), se fixent à la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant (Figure II.1).

Ce processus peut être de nature physique ou chimique, selon le type et l'intensité des interactions établies entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Il en résulte une modification des propriétés de l'interface, notamment une variation de la concentration de l'adsorbat à la surface, ainsi que l'apparition d'interactions spécifiques entre l'adsorbant et le soluté, caractérisées par le potentiel d'adsorption [30].

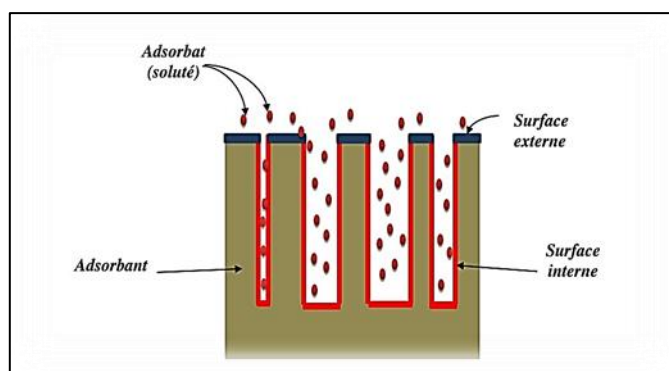


Figure II.1 : Phénomène d'adsorption [30].

II.3 Types d'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

II.3.1 Adsorption physique (physisorption) :

L'adsorption physique, ou physisorption, est un processus marqué par des énergies plutôt faibles (force de Van Der Waals) entre le substrat et la matrice solide. Il s'agit également d'un processus réversible qui ne modifie pas la molécule adsorbée (son identité est préservée), qui se déroule à basse température et pour des énergies ne dépassant pas 10 Kcal/mole. Toutefois, MATSON et MARK [31] préfèrent l'expression d'adsorption non spécifique, attribuée aux forces de Van Der Waals.

II.3.2 Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption, également connue sous le nom d'adsorption chimique, est le résultat de l'établissement d'une liaison chimique entre l'adsorbant et le substrat. Il peut s'agir d'une liaison covalente ou ionique. Par rapport à l'adsorption physique, elle implique des énergies d'adsorption plus importantes, atteignant environ 100 K cal/mole. Ce processus a lieu à des températures élevées et se caractérise par son caractère irréversible [32].

Le Tableau II.1 présente les différences entre les deux types d'adsorption :

Tableau II.1 : comparaison entre l'adsorption physique et L'adsorption chimique [31].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5à10Kcal/mol	20à 100Kcal/mol
Température de processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Facile	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche

II.4 Mécanisme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement. Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux. Le transfert d'une phase fluide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes (Figure II.2) :

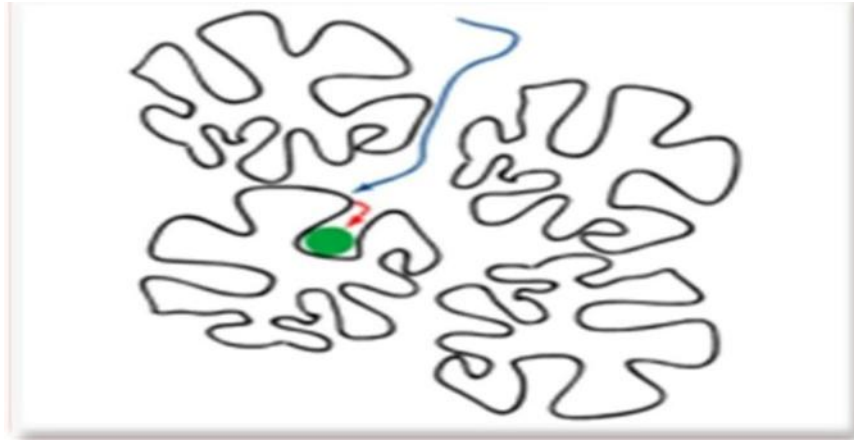


Figure II.2 : Schéma représentatif du mécanisme d'adsorption [33].

—→ **Diffusion externe :** Elle se réfère au déplacement du soluté (molécules de la phase liquide) depuis l'intérieur de la solution vers la surface externe des particules. Le transfert de matière externe est lié aux conditions hydrodynamiques du flux d'un fluide à travers un lit d'adsorbant.

—→ **Diffusion interne :** Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.

● **Adsorption :** la fixation des molécules sur la surface des pores.

II.5 Facteurs influençant l'adsorption

Plusieurs facteurs peuvent influencer le processus d'adsorption, notamment la surface spécifique, la température, la concentration et le pH.

II.5.1 Surface spécifique

Dans la caractérisation des matériaux adsorbants, notamment les solides poreux, le paramètre crucial est la surface spécifique. Elle illustre la superficie totale disponible par unité de masse de l'adsorbant (m^2/g). Un nombre plus important de sites actifs pour l'adsorption est disponible lorsque la surface spécifique est élevée, ce qui renforce la capacité d'adsorption [34].

II.5.2 Température

L'adsorption physique est habituellement un processus exothermique, signifiant qu'il génère de la chaleur. Ainsi, une élévation de la température stimule le processus de désorption et réduit la capacité d'adsorption. Cependant, pour ce qui est de la chimisorption, qui fait intervenir des

interactions chimiques, une hausse de température peut stimuler l'adsorption en favorisant l'établissement des liaisons chimiques [34].

II.5.3 pH

L'adsorption dépend des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la morphologie et à la charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière ; La charge nette de ce groupement détermine le pH de la solution. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de qu'elle passe par un état de neutralité, le pH correspondant à cet état est appelé pH_{pzc} (pH du point de charge nulle). En effet le pH_{pzc} représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe [35].

pH < pH_{pzc} : la charge de surface nette est positive.

pH > pH_{pzc} : la charge de surface nette est négative.

II.5.4 Concentration

L'effet de la concentration en adsorption correspond à l'influence de la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Une augmentation de la concentration initiale accroît généralement la force motrice du transfert de matière entre la phase liquide et la surface de l'adsorbant, ce qui favorise la fixation des molécules adsorbées jusqu'à la saturation progressive des sites actifs [36].

II.6 Types Isothermes d'adsorption

Un isotherme d'adsorption peut être utilisée pour décrire un processus d'adsorption. Une isotherme de ce type est une courbe qui illustre la relation entre la quantité de soluté emprisonnée par le solide (Q_e) et sa concentration à l'état d'équilibre (C_e). Une telle courbe est générée à partir des résultats des tests de laboratoire mené à une température stable [37].

On peut calculer la quantité de soluté adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

$$Q_e = (C_o - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad \text{II. 1}$$

Où :

V : Volume de la solution (L) ;

M : Masse de solide adsorbant utilisé (g) ;

C_0 : Concentration initiale en phase liquide (mg/l) ;

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l).

Les isothermes d'adsorption les plus couramment exploitées sont illustrées sur la figure II.3 :

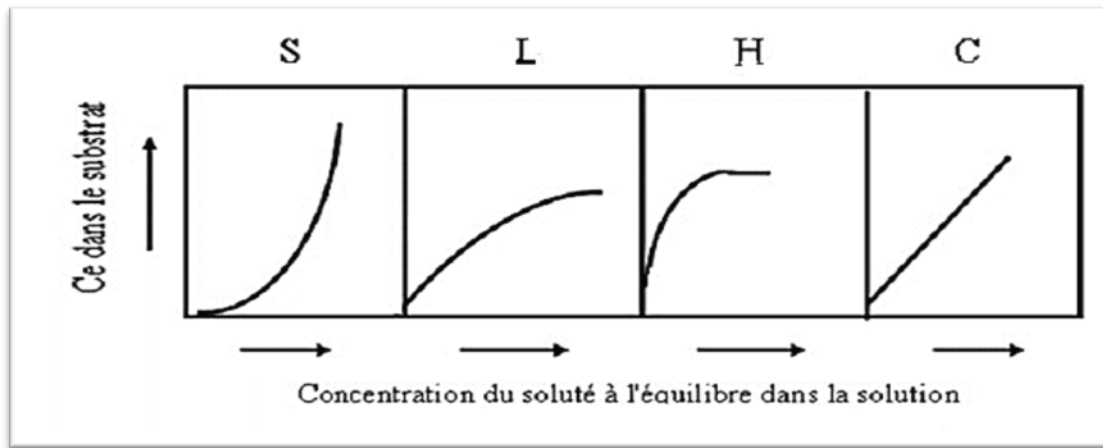


Figure II.3: Quatre types d'isothermes [37].

- La forme **H**, dite de **haute affinité**.
- La forme **L**, dite de **Langmuir**.
- La forme **C**, dite de **partition constante**.
- La forme **S**, dite **sigmoïdale**.

- La forme «**H**» est un cas particulier de la forme «**L**», où la pente initiale est très élevée.

C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.

- La forme «**L**» correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau.

L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide.

Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

- La forme «**S**» présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.
- La forme «**C**» est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport Q_e/C_e (appelé coefficient de distribution **K_d**) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles [38].

II.7 Modèles des isothermes d'adsorption

II.7.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle est particulièrement adapté à l'adsorption d'une seule molécule d'un soluté, en créant une monocouche sur la surface d'un adsorbant. Il est employé dans les conditions suivantes :

- L'espèce adsorbée se fixe sur un unique emplacement précis de l'adsorbant (adsorption localisée).
- Chaque site ne peut se fixer qu'à une seule espèce adsorbée.

L'énergie d'adsorption de tous les emplacements est la même et ne dépend pas des autres éléments déjà adsorbés sur des emplacements proches. (Aucune interaction n'a lieu entre les molécules) [35].

Ce modèle a deux paramètres à la forme suivante :

$$\frac{X}{m} = q_e = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{II. 2}$$

Où :

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

$X/m = q_e$: quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).

K_L : constante correspondant à l'énergie d'adsorption.

La transformée linéaire de ce modèle à pour l'équation :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{qm} + \frac{1}{K_L \cdot qm} \times \frac{1}{C_e} \quad \text{II. 3}$$

II.7.2 Modèle de Freundlich

L'énergie d'adsorption de chaque site est identique et n'est pas influencée par d'autres éléments déjà adsorbés à proximité. (Aucune interaction n'est observée entre les molécules).

$$Q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{II. 4}$$

K_F et n : constantes caractéristiques respectivement cinétiques et de l'efficacité d'adsorption d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

C_{eq} : Concentration à l'équilibre (mg/L).

Les deux paramètres de Freundlich KF et (1/n) peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression (eq II.4) pour donner :

$$\ln(qe) = \ln(KF) + \frac{1}{n} \ln(Ce) \quad \text{II. 5}$$

On note que : pour $\frac{1}{n} > 1$, on a une forte adsorption tandis que pour $\frac{1}{n} < 1$ on a une faible adsorption[35].

II.7.3 Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin prend en considération que la chaleur d'adsorption des molécules de la couche recouvrant se réduit linéairement avec le degré de couverture, à cause de l'affaiblissement des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Une distribution uniforme des énergies de liaison à la surface caractérise l'adsorption. L'expression de l'isotherme de Temkin est la suivante :

$$qe = \left(\frac{R \times T}{bt} \right) \ln(Kt \times Ce) \quad \text{II. 6}$$

Où sous la forme :

$$qe = B \ln(Kt) + B \ln(Ce) \quad \text{II. 7}$$

Avec $B = RT/bT$ (J.mol⁻¹), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et KT (L.g1), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale [39].

II.7.4 Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)

L'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R) peut aussi être utilisée pour analyser les données d'adsorption en phase liquide. Cette isotherme englobe une plus grande généralité que celle de Langmuir, car elle ne postule pas une surface uniforme ou un potentiel d'adsorption constant. Les relations suivantes présentent l'équation de D-R ainsi que sa version linéarisée :

$$q = q_{\max} (e^{\beta}) \quad \text{II.8}$$

$$\ln qe = \ln q_{\max} - \beta e^2 \quad \text{II.9}$$

Où :

$e = RT \ln(1 + 1/C_e)$ est le potentiel Polanyi (J/mol).

$Q_{\max}$: la quantité adsorbée maximale (mg/g).

β : est une constante liée à l'énergie d'adsorption (mol^2/J^2).

β et E (kJ/mol) sont liés par la relation suivante :

$$E = \sqrt{\frac{1}{2\beta}} \quad \text{II.10}$$

La valeur de l'énergie E indique si le processus d'adsorption se déroule par un mécanisme d'échange d'ions ou s'il s'agit d'une adsorption physique. Si la valeur de E se situe entre 8 et 16 kJ/mol, le processus est caractérisé par une adsorption via échange d'ions. En revanche, si E est inférieur à 8 kJ/mol, l'adsorption se définit comme étant de nature physique. Si E dépasse 16 kJ/mol, le processus est principalement contrôlé par la diffusion à l'intérieur des particules [37].

II.8 Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique des opérations fondées sur le phénomène d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise œuvre optimal d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

A. Modèle de pseudo premier ordre

Selon ce modèle, la cinétique d'adsorption peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 \times t + \ln q_e \quad \text{II.11}$$

k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo première ordre (min^{-1}).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t en (mg/g).

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

t : temps (min).

En traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps t , on peut déterminer la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante de vitesse k_1 à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine [35].

B. Modèle de pseudo deuxième ordre

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme :

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(Q_e - Q)^2 \quad \text{II. 12}$$

Avec k_2 (mg/g. min) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption. [35].

Dont la forme linéaire s'écrit

$$\frac{1}{(Q_e - Q)} = \frac{1}{Q_e} + K_2 t \quad \text{II. 13}$$

C. Équation d'Elovich

On utilise aussi l'équation d'Elovich en présumant que les surfaces solides réelles présentent une hétérogénéité énergétique. L'équation suivante fournit la forme linéaire de ce modèle [37] :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad \text{II.14}$$

Les constantes α et β sont les coefficients d'Elovich. L'intégration de l'équation (II.14)

Avec les conditions initiales, $q_t=0$ quand $t = 0$, permet d'obtenir la relation suivante :

$$qt = \alpha + \beta \ln t \quad \text{II.15}$$

Où : α : la vitesse initiale de sorption (mg/g.min)

β : est la constante de désorption (g/mg).

D. Modèle de diffusion intraparticulaire

Le processus de fixation d'un contaminant sur des particules adsorbantes peut être décrit par une série de phénomènes incluant quatre phases distinctes, à savoir :

1. Le déplacement du soluté du centre de la solution vers la pellicule liquide qui enveloppe les particules.
2. Le transport vers la surface de l'adsorbant dans le film liquide (diffusion externe).
3. Le transfert du soluté depuis la surface vers les lieux de fixation à l'intérieur (diffusion intraparticulaire),
4. L'interaction entre le soluté et les groupes fonctionnels de l'adsorbant.

Les deux premières phases s'effectuent généralement de manière rapide en raison du mouvement de la solution qui supprime les gradients de concentration susceptibles de se former près de la particule ; l'étape limitante devient alors la diffusion au sein de la particule. Weber et Morris proposent le modèle de diffusion intraparticulaire, décrit par l'équation suivante (Weber et al., 1963) [40].

$$q_t = K_{d,i} t^{1/2} + C \quad \text{II. 16}$$

$K_{d,i}$ est la constante de la vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$) ; elle est égale à la pente de la droite représentant la fonction $q_t = f(t^{1/2})$.

II.9 Thermodynamiques d'adsorption

Les caractéristiques thermodynamiques d'un système correspondent à des moyennes statistiques qui sont liées à une multitude de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté fluctue lorsqu'elle s'approche de la surface pour atteindre un minimum à une distance déterminée, près d'un lieu d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle ou plus simplement, un puits de potentiel caractérisé par :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{II. 17}$$

Il s'agit de l'énergie d'adsorption de Gibbs, composée de deux composantes : un composant enthalpique (ΔH) qui représente les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un composant entropique (ΔS) qui reflète le changement et l'agencement des molécules dans la phase liquide ainsi que sur la surface .

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

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad \text{II. 18}$$

Avec:

K: coefficient de distribution.

ΔH : enthalpie (joule/mole).

ΔS : entropie (joule/mole K).

T: température absolue (K).

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

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbé à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit : $K_a = Q_e / C_e$ [37].

II.10 Applications de l'adsorption dans le traitement des eaux

Actuellement, la méthode d'adsorption est largement reconnue et employée comme une technique efficace pour l'élimination des contaminants dans les environnements aquatiques. On l'utilise surtout dans le traitement des eaux pour supprimer différents polluants organiques ; L'emploi de biosorbant naturel, tels que les résidus agricoles (comme les coquilles d'arachide), a gagné en popularité ces dernières années grâce à leur coût modique, leur accessibilité et leur grande efficacité pour l'élimination des contaminants. Ainsi, la biosorption est une solution écologique et rentable, alternative aux adsorbants traditionnels, pour le traitement des eaux polluées par les colorants textiles [41].

II.11 Conclusion

Les rejets des usines textiles qui emploient des colorants organiques de synthèse sont responsables d'une pollution particulièrement préoccupante pour l'environnement et la santé publique. L'élimination de ce polluant dans les eaux usées traitées doit se faire sans transfert vers d'autres milieux. Cela implique également le développement de procédés de traitement capable d'assurer la minéralisation des colorants comme le vert malachite, afin de promouvoir la durabilité des ressources en eau. En ce sens, l'adsorption constitue une voie innovante, prometteuse et forte de perspectives précieuses et notables pour l'élimination de ce type de polluants et la préservation des ressources aquatiques.

Chapitre III
Matériels et méthodes

III.1 Introduction

Ce travail a été réalisé au laboratoire pédagogique du département génie des procédés à l'université 20 août Skikda 1955, dont l'objectif principal est de suivre l'évolution du procédé d'adsorption d'un colorant cationique (Vert Malachite) sur un biosorbant (Les coquilles d'arachides) ainsi que d'étudier son efficacité dans le traitement des eaux polluées.

III.2 Préparation de l'adsorbat

Le polluant organique choisi dans notre étude est un colorant textile utilisé abondamment dans l'industrie textile algérienne, il s'agit de vert de malachite. Le Vert de malachite VM (ou vert d'aniline, ou encore vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de « vert de Malachite » provient du nom d'un carbonate minéral (la Malachite). Une caractéristique intéressante du vert de malachite est sa propriété d'indicateur coloré de pH en chimie (Il possède deux zones de virage, une en milieu très acide et une en milieu très basique) [42].

Tableau III.1 : Couleur de vert de malachite en fonction du pH [43]

Couleur du vert de malachite	Forme acide jaune	Forme classique bleu-vert	Forme basique incolore
Zone de virage de pH	0,2 -1,8	11,5 – 13,2	$\geq 13,2$

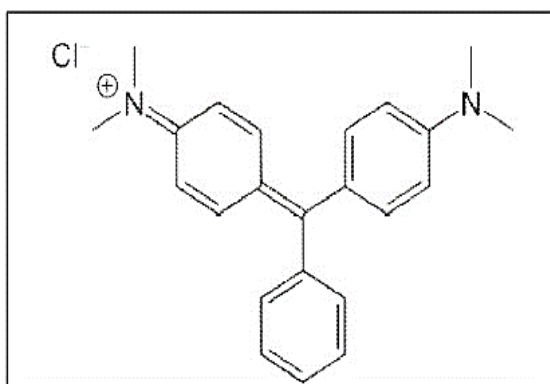


Figure III.1 : Structure de la molécule VM [44].



Figure III.1 : Aspect visuel de VM

Les différentes propriétés physico-chimiques du VM sont récapitulées dans le tableau III-2

Tableau III.3 : Propriétés physico-chimiques du Vert de Malachite [44].

Abréviation	VM
Nom commercial	Pigment PG1
Formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Poids moléculaire	364,911 g/mol
Aspect physique	Cristaux vert foncé
Classe (Chimique)	Colorant azoïque
La longueur d'onde maximale (nm)	617
Point de fusion (° C)	112
Pictogrammes	

Une solution mère du vert de malachite de concentration 25mg/L a été préparée par dissolution de 0,25 g de ce composé dans une fiole jaugée de 250 ml rempli préalablement au $\frac{1}{4}$ avec de l'eau distillée. Le mélange a été complété au trait de jauge, puis homogénéisé à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 15 minutes. Les solutions filles ont été obtenues par dilution de la solution mère.



Figure III.2 : Solution mère de VM

III.3 Sélection et préparation de l'adsorbant

Les coquilles d'arachides utilisées dans cette étude proviennent d'une ferme située à Oued Souf. Ce matériau a été choisi en raison de sa disponibilité abondante, de son faible coût et de son caractère écologique en tant que déchet agroalimentaire valorisable. De plus, les coquilles d'arachides présentent une structure lignocellulosique riche en groupes fonctionnels actifs, ce qui leur confère de bonnes propriétés adsorbantes et les rend intéressantes pour des applications environnementales telles que l'élimination des polluants et des colorants.

Au début, nous avons lavé les coquilles d'arachides avec l'eau de robinet puis avec l'eau distillée afin d'éliminer la poussière ou tout élément pouvant affecter le déroulement de l'expérience, après nous les avons séchées dans une étuve de séchage avec une température de 60 ° C pendant 24 h. Puis on récupère les coquilles d'arachides, et on les broie avec broyeur à bille céramique et tamisé pour obtenir des grains très fine ayant un diamètre inférieur de 0.5 mm pour faciliter le travail. Enfin, le matériau préparé a été conservé dans des flacons hermétiques à l'abri de l'humidité jusqu'à son utilisation.



Figure III.4 : Coquilles d'arachide.



Figure III.3 : Coquilles d'arachide préparés.

III.4 Activation chimique des coquilles d'arachide

III.4.1 Activation chimique par solution d'hydroxyde de potassium KOH

Une solution d'hydroxyde de potassium de concentration 0.00125M a été préparée par dissolution de 0,07g de KOH dans 1L d'eau distillée sous agitation jusqu'à dissolution complète ; Ensuite ,100ml de cette solution ont été introduits dans un bécher contenant 1g de biomasse de coquilles d'arachide. Le mélange a été soumis à une agitation continue pendant 90min à une température ambiante afin de permettre l'activation chimique de la biomasse.

La biomasse activée obtenue a été récupérée puis séchée dans une étuve à 60°C pendant 24h afin d'éliminer l'humidité.



Figure III.5 : Activation chimique par KOH.

III.4.2 Activation chimique par solution d'iodure de potassium KI

Une solution d'iodure de potassium de concentration 0,00125M a été préparée par dissolution de 0,21g de KI dans 1L d'eau distillée sous agitation jusqu'à dissolution complète ;

Ensuite, 100ml de cette solution ont été introduits dans un bécher contenant 1g de biomasse de coquilles d'arachide. Le mélange a été soumis à une agitation continue pendant 90min à une température ambiante afin de permettre l'activation chimique de la biomasse.

La biomasse activée obtenue a été récupérée puis séchée dans une étuve à 60°C pendant 24h afin d'éliminer l'humidité.



Figure III.6 : Activation chimique par KI.

III.4.3 Activation chimique par solution d'iodure de potassium KI /H₂O₂

Une solution d'iodure de potassium à préparer de concentration de 10 %(v/v). Ensuite on ajoute 10g de biomasse avec une agitation de 2h (bain-marie) et une température de 80°C avec une vitesse d'agitation de 500 tr/min. Ajouter goutte à goutte H₂O₂ 30% (25ml), on observe un changement de couleur (brun-noir homogène) ; continuer l'agitation pendant 2h. La filtration

est nécessaire pour récupérer notre biomasse. Après, la biomasse activée obtenue est séchée dans une étuve à 60 °C pendant 24h.



Figure III.7 : Montage expérimental (avant ajout H_2O_2).

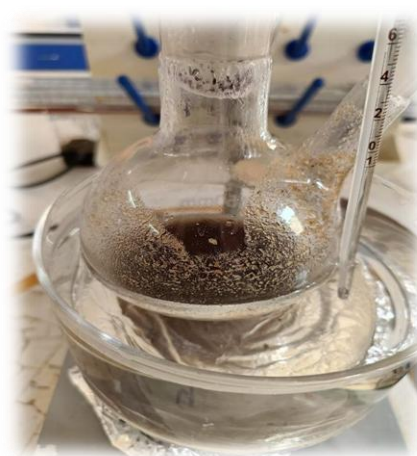


Figure III.8 : Après ajout H_2O_2 .



Figure III.9 : Biomasse Activée.

III.5 Protocole expérimentale d'adsorption du colorant vert de malachite

Les essais de l'adsorption sont élaborés dans un réacteur Batch en verre dans des conditions statiques. Des essais de traitement effectués sans ajustement de pH de la solution initiale (pH~7,1 est la valeur résultant de la dissolution du colorant dans l'eau), est mis en œuvre à vitesse d'agitation définie pendant 2h (temps considéré comme suffisant pour atteindre l'équilibre). Des prélèvements du traitement sont effectués à des intervalles de temps définis et réguliers puis centrifugés à 1500 tr/min pendant 10 min avant d'analyser le surnageant.

L'analyse consiste en la mesure de l'absorbance des échantillons à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde d'absorption maximale de colorant vert de malachite (Tableau III.2). La concentration du colorant est alors déduite de la courbe d'étalonnage préalablement établie.

III.6 Méthodes analytiques

III.6.1 Spectrophotométrie UV-vis

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

Lorsqu'une substance absorbe la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800 nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultra-violet ; un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (\text{Eq. III-1})$$

Avec :

I_0 : Intensité initiale de la lumière traversée

I : Intensité de la lumière transmise

A : Absorbance

ϵ : Coefficient d'adsorption

C : Concentration

l : Distance traversée par l'énergie

La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration de solution grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement [44].



Figure III.10 : Photo de Spectrophotomètre.

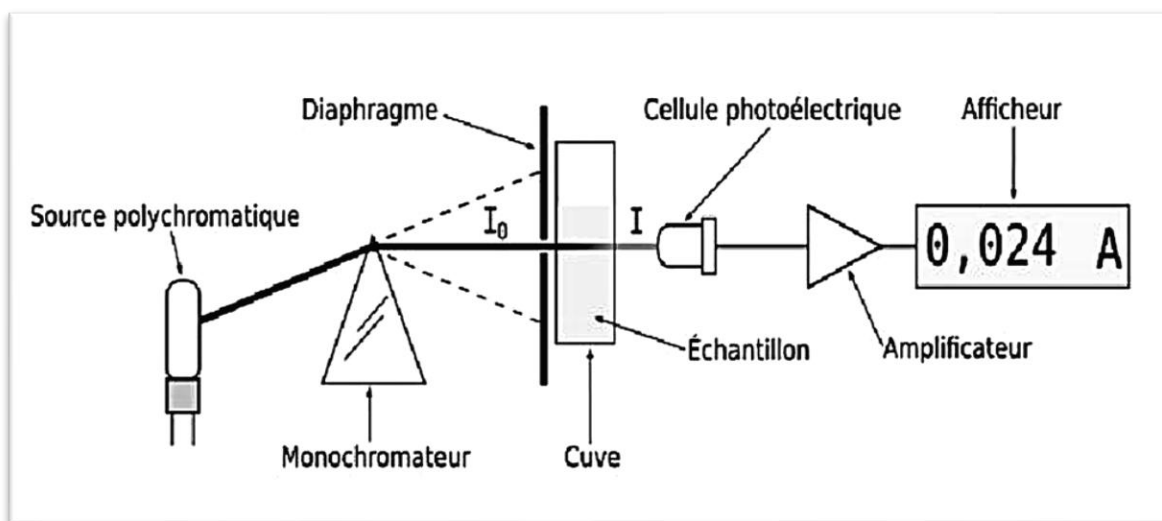


Figure III.11 : Principe d'un spectrophotomètre UV-vis [45].

III.6.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électron engendré par un « canon à électrons » et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaires ou celui des électrons rétrodiffusés quittant la surface, sous l'impact de la sonde électronique, est attiré par le collecteur. Le balayage de la sonde sur l'échantillon est utilisé pour en obtenir une image point par point, ligne par ligne, selon un processus séquentiel. Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et

leur agencement. En complément, un spectre de dispersion en énergie (EDAX) donne une information semi-quantitative sur la composition chimique du matériau examiné [46]

III.6.3 Diffraction à rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X est la technique de base de la caractérisation des matériaux, elle permet la détermination des phases minérales des matériaux, en utilisant la capacité de la matière à dévier le fuseau des rayons X. La diffraction X permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des atomes au sein d'un matériau cristallisé. Le type d'arrangement géométrique, le paramètre de maille et la taille des grains.

Le principe consiste à projeter un faisceau de rayons X sur un réseau constitué par les plans atomiques d'un cristal. Ce faisceau est diffracté par l'échantillon à un angle spécifique, suivant la loi de Bragg [38].

$$\lambda \sin \theta = 2d \sin \theta \quad (\text{Eq. III-2})$$

Où : **d** est la distance inter-plans

λ_x la longueur d'onde du faisceau incident.

La variation de l'angle θ permet d'obtenir un diagramme constitué de raies dont les positions et les hauteurs dépendent de la structure cristallographique et de la nature du composé étudié.

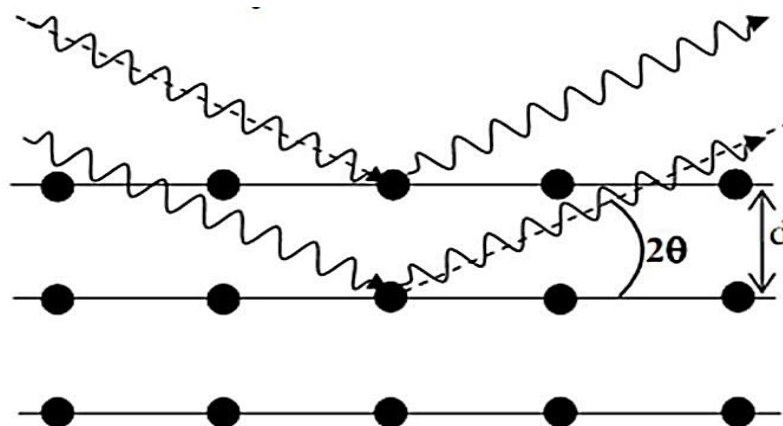


Figure III.12 : Principe de diffraction des rayons X [39].

III.6.4 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Et par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [81].

III.7 Exploitation des résultats

Les résultats des mesures donnant la concentration du colorant sont représentés par des courbes (ou tableaux) et exprimés soit par la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre (q_e), soit par la quantité de colorant adsorbée à un instant quelconque (q_t) en encore par le taux de biosorption ($R\%$). Ces trois paramètres sont calculés par les formules suivantes :

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (\text{Eq. III-3})$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{M} \quad (\text{Eq. III-4})$$

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{M} \quad (\text{Eq. III-5})$$

C_0 : est la concentration initiale du colorant (mg/L)

C_t : est la concentration à l'instant t du colorant (mg/L)

V : est le volume réactionnel (L)

M : est la masse du sorbant (mg)

q_e et q_t : sont exprimés en mg/g.

III.8 Conclusion

Ce chapitre consacré un descriptif détaillé des produits, des équipements utilisés, ainsi que des méthodes analytiques telles que la DRX (Diffraction des Rayons X), la FTIR (Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier) et le MEB (Microscopie Électronique à Balayage). De plus, il expose le protocole expérimental pour la dégradation du vert de malachite par le phénomène d'adsorption.

Chapitre IV
Résultats et discussion

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus relatifs à la dégradation du colorant « vert malachite » par les coquilles d'arachide. L'étude met en évidence l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption du biosorbant utilisé, le point de charge nulle et les fonctions de surface.

IV.2 Caractérisation de biosorbant

IV.2.1 Détermination du point de charge nulle (PCN)

La charge de surface d'un matériau adsorbant donné, résultant des équilibres acidobasiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle (PCN) qui définit le pH pour lequel la charge de surface est nulle ; il caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. A pH inférieur au PCN, la charge de surface du matériau est globalement positive et à pH supérieur au PCN, elle est négative. Ce paramètre est très important dans les phénomènes de sorption surtout quand les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes de sorption. Le PCN de L'adsorbant hybride est déterminé par la méthode électrochimique. Pour cela, nous avons placé 50 ml de solution de NaCl 0,01M dans des béchers fermés et nous avons ajusté le pH de chacun (valeurs comprises entre 3 et 13) par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1M. Nous avons ajouté ensuite, dans chaque bécher, 0,1g d'échantillon de L'adsorbant à caractériser. Les mélanges ainsi obtenus, sont maintenus sous agitation modérée et à température ambiante pendant 24 h, temps après lequel le pH final est mesuré. Le PCN est le point où le courbe $\text{pH final} = f(\text{pH initial})$ intercepte la ligne $\text{pH final} = \text{pH initial}$. La Figure IV.1 montre que le PCN de l'adsorbant est égal à 6.

Ce résultat est en accord avec les travaux de Malik et al. (2007) [50] qui ont démontré l'efficacité des adsorbants à base de coquilles d'arachide pour l'élimination du Vert Malachite.

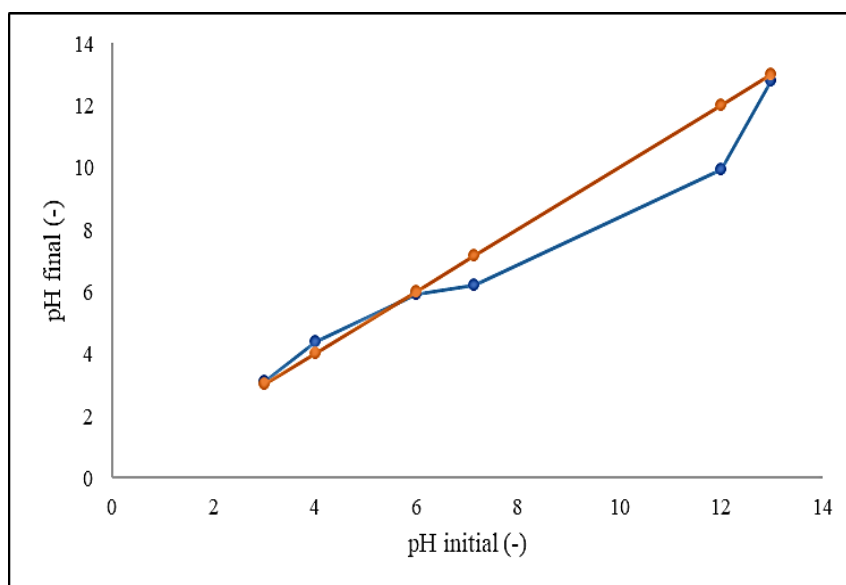


Figure IV.1 : Détermination de point charge nulle de l'adsorbant.

IV.2.2 Caractérisation de l'adsorbant par FTIR

Pour expliquer le phénomène de biosorption des colorants par la biomasse végétale, des analyses de spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF) sont réalisées sur des échantillons de biomasse avant et après biosorption des colorants. Les échantillons, préalablement séchés et broyées sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre FT-IR. L'appareil admet une résolution de 4 cm^{-1} et les analyses sont établies pour des fréquences allant de 4000 à 500 cm^{-1} .

Les spectres FTIR obtenus pour la coquille d'arachide brute et activée (Figure IV.2) montrent la présence des groupes fonctionnels caractéristiques des matériaux lignocellulosiques. Une large bande observée autour de $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles (O–H), tandis que les bandes situées entre 1700 et 1600 cm^{-1} correspondent aux fonctions carbonyles (C=O). Les bandes comprises entre 1200 et 500 cm^{-1} sont associées aux vibrations C–O et C–O–C présentes dans les polysaccharides constituant la biomasse lignocellulosique.

Après activation par KI/H₂O₂ (Figure IV.3), le spectre FTIR présente des bandes plus marquées et mieux définies entre 1700 et 1000 cm^{-1} suggère une augmentation des fonctions oxygénées telle que (C=O), carboxyles (–COOH) et les liaison C–O. Cette évolution est attribuée à l'action oxydante du peroxyde d'hydrogène qui favorise l'oxydation de la surface et la création de nouveaux sites actifs.

Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Hashem et al. 2024[51] pour le charbon actif issu des coquilles d'arachide.

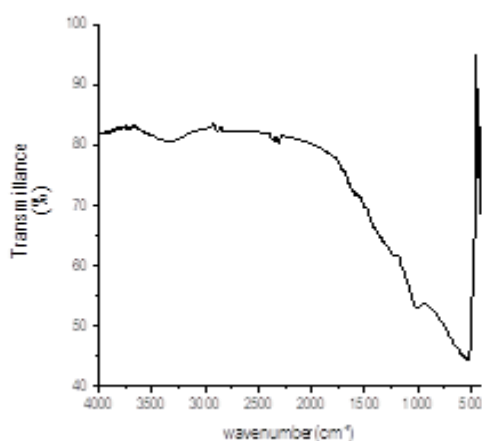


Figure IV.2 : Analyse FTIR de CA Brute.

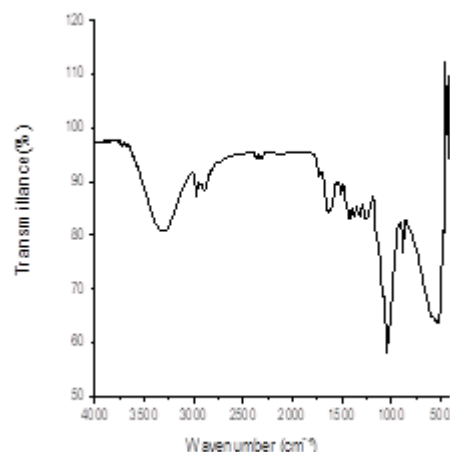


Figure IV.3 : Analyse FTIR de CA activée.

IV.2.3 Caractérisation de l'adsorbant par MEB-EDX

Une caractérisation de la surface de l'adsorbant a été réalisée, ce qui a permis de comprendre les propriétés texturales par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie, ou EDX. Grâce à cette technique, nous pouvons Observer la morphologie de la surface, mesurer la porosité du matériau ainsi que détecter des éléments chimiques clés en son sein. Comprendre les propriétés chimiques de l'adsorbant est important, car cela explique les performances d'adsorption des coquilles d'arachide vis-à-vis du vert malachite.

L'image MEB de la coquille d'arachide brute révèle une surface hétérogène constituée de fibres végétales entrelacées et de cavités irrégulièrement réparties. Cette structure lignocellulosique présente des rugosités et des espaces susceptibles de servir de sites potentiels pour la fixation des molécules adsorbées. Toutefois, certains pores semblent partiellement obstrués par des impuretés naturelles, ce qui peut limiter l'accessibilité de la surface activée.

Le spectres EDX (Figure IV.4) indiquent que le matériau est principalement constitué de carbone (C) et d'oxygène (O), éléments caractéristiques des composés lignocellulosiques. Des traces d'autres éléments minéraux tels que le sodium (Na), le magnésium (Mg), le silicium (Si), le phosphore (P), le soufre (S), le chlore (Cl), le calcium (Ca) et le potassium (K) sont également

détectées. Après activation, une diminution ou une redistribution de certains éléments minéraux est observée, ce qui confirme l'effet du traitement sur la composition de surface du matériau.

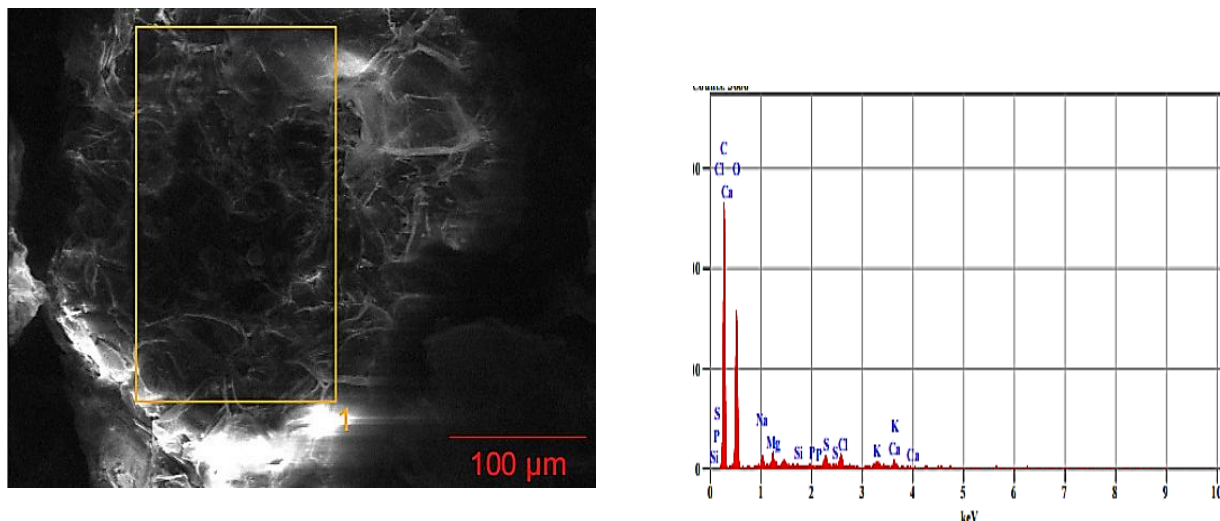


Figure IV.4 : Image EDX des coquilles d'arachide brute.

L'analyse élémentaire par EDX de l'échantillon révèle la présence des éléments montrant dans le tableau IV.1 :

Tableau IV.1 : Composition élémentaire de Coquilles d'arachide brute déterminée par EDX

Composants	C	O	Na	Mg	Si	P	S	Cl	K	Ca
Poids (%)	51.53	37.41	2.71	2.32	0.33	0.32	2.19	1.07	1.53	0.58
Atome (%)	61.15	33.32	1.68	1.36	0.17	0.15	0.97	0.43	0.56	0.21

Après activation, l'image EDX (Figure IV.5) montre une modification notable de la morphologie de surface. La structure apparaît plus rugueuse et plus poreuse, avec une meilleure ouverture des cavités et une augmentation du nombre de sites accessibles. Cette évolution montre l'apparition de pics correspondant à l'iode (I) et au potassium (K), ce qui confirme la fixation du KI à la surface des coquilles d'arachide après activation. La présence de ces éléments indique que le traitement chimique a modifié la composition de surface de l'adsorbant. Cette modification peut favoriser la création de nouveaux sites actifs et améliorer les propriétés adsorbantes du matériau. Les pics dominants du carbone (C) et de l'oxygène (O) confirment également le caractère lignocellulosique des coquilles d'arachide.

Ces résultats montrent que l'activation améliore les caractéristiques morphologiques des coquilles d'arachide en augmentant leur porosité et leur surface activée, ce qui favorise l'adsorption du vert malachite. Ces observations sont en accord avec les résultats de Wu et al.,2019 [52].

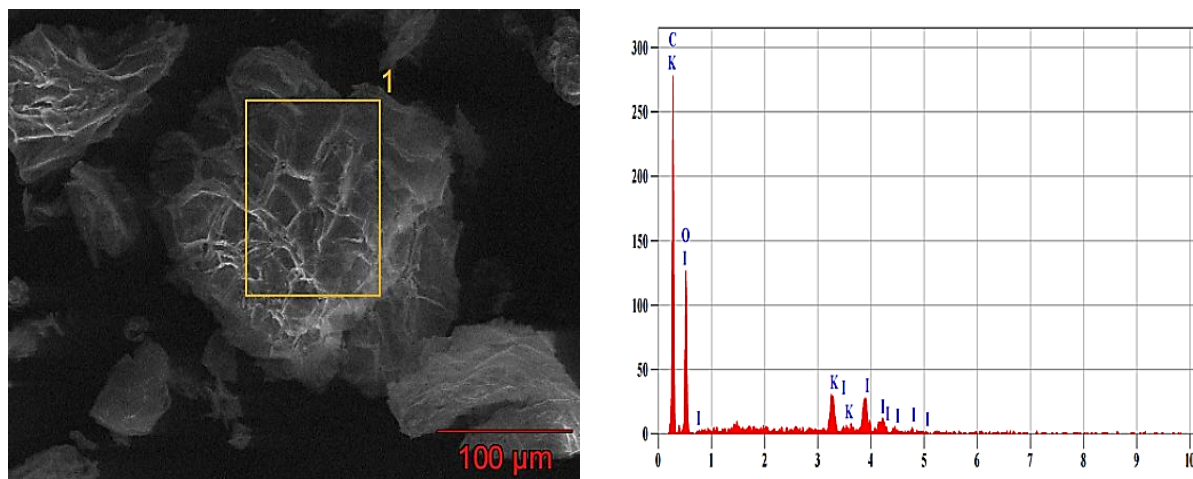


Figure IV.5 : Image EDX des coquilles d'arachide activée.

L'analyse élémentaire par EDX de l'échantillon révèle la présence des éléments montrant dans le tableau IV.2:

Tableau IV.2 : Composition élémentaire de Coquilles d'arachide Activée déterminée par EDX

Composants	C	O	K	I
Poids (%)	49.54	31.38	3.00	16.08
Atome (%)	65.58	31.19	1.22	2.01

IV.3 Caractérisation de l'adsorbant par DRX

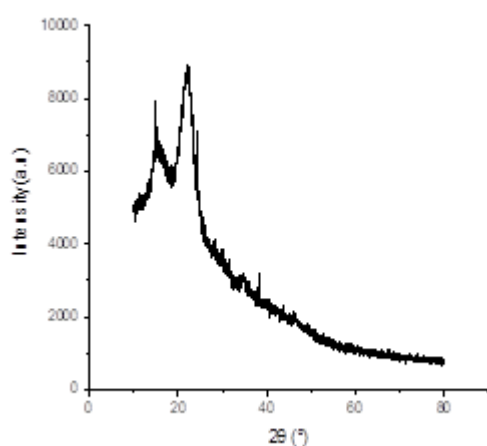


Figure IV.6 : diagramme DRX (brute).

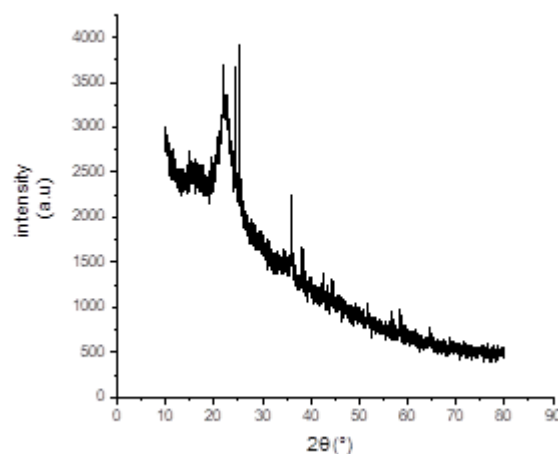


Figure IV.7 : diagramme DRX (activée).

Le diagramme obtenu (Figure IV.6) met en évidence un premier pic de diffraction situé aux alentours de $2\theta \approx 16^\circ$, ainsi qu'un second pic, plus marqué, centré entre $2\theta \approx 22^\circ$ et 23° . On observe également une large bande diffuse s'étendant approximativement de 20° à 40° , suivie d'une diminution progressive de l'intensité. Cette signature diffractométrique est caractéristique des matériaux lignocellulosiques issus de la biomasse végétale. Elle traduit la présence des principaux constituants structuraux de ces matériaux, à savoir la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

Les pics observés à $2\theta \approx 16^\circ$ et 22° sont en accord avec les résultats rapportés pour les coquilles d'arachide dans la littérature, notamment l'étude de **Lei et al. (2025) [53]**, où ces réflexions ont été attribuées à la structure semi-cristalline de la cellulose présente dans les biomasses lignocellulosiques.

Les résultats DRX démontrent que l'activation des coquilles d'arachide par KI/H_2O_2 (Figure IV.7) conduit à un matériau essentiellement amorphe caractérisé par une large réflexion centrée autour de $2\theta \approx 23^\circ$. Cette amorphisation traduit la désorganisation de la structure lignocellulosique et la formation d'un carbone turbostratique riche en défauts structuraux. La faible cristallinité obtenue est généralement favorable aux phénomènes d'adsorption, car elle s'accompagne d'une augmentation de la porosité, du nombre de sites actifs et de la surface spécifique du matériau, améliorant ainsi son potentiel pour l'élimination de vert malachite.

Cette observation est en accord avec les travaux de Fermanelli et al. (2022) [54], qui ont rapporté une large bande située entre 20° et 30° avec un maximum à 23,5° pour un biochar élaboré à partir de coquilles d'arachide. Selon ces auteurs, cette bande est attribuée au plan (002) du carbone amorphe et traduit la désorganisation de la structure lignocellulosique après traitement. La similitude entre les résultats obtenus et ceux de la littérature confirme que l'activation par KI/H₂O₂ a favorisé l'amorphisation du matériau et la formation d'une matrice carbonée faiblement cristalline, susceptible de présenter de bonnes propriétés adsorbantes.

IV.4 Dosage de colorant

Dans ce travail nous nous sommes choisis le colorant de vert de malachite VM comme un polluant organique. Ce dernier est un colorant azoïque destiné à la teinture de textile. Ils appartiennent à la catégorie de colorant soluble dans l'eau. Afin de pouvoir étudier et quantifier la cinétique d'adsorption de colorant sur l'adsorbant coquilles d'arachides, la première étape consiste à déterminer les propriétés spectrophotométriques d'absorption UV-vis de ce colorant c'est-à-dire : La longueur d'onde maximale d'absorption de la solution de vert de malachite obtenue par balayage sur le spectrophotomètre UV-visible est de 617 nm. Les solutions filles de concentration respectives : 5, 10, 15, 20, 25 mg/L. sont obtenues par dilution successive de la solution mère dans une fiole jaugée de 500 ml, Et la courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration du colorant.

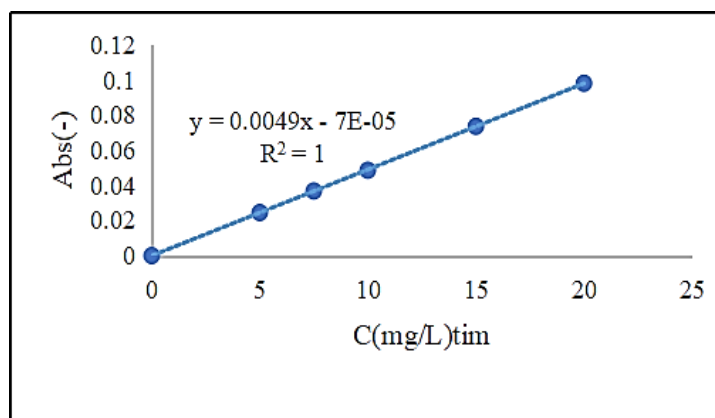


Figure IV.8 : Courbe d'étalonnage de vert de malachite.

IV.5 Effet des paramètres opératoire sur le phénomène d'adsorption de VM sur les coquilles d'arachide

IV.5.1 Effet de mode d'activation

L'étape d'activation est cruciale pour optimiser les caractéristiques d'adsorption des coquilles d'arachide et renforcer leur performance dans l'élimination du VM.

Dans cette recherche, diverses méthodes d'activation ont été examinées pour sélectionner celle qui offre le rendement d'adsorption le plus performant.

Les résultats indiquent que la concentration du colorant décroît de manière progressive au fil du temps pour les trois adsorbants analysés. L'adsorbant activé par P+KI+H₂O₂ manifeste la capacité la plus élevée d'élimination du VM, suivi par P+KI, tandis que P+KOH révèle l'efficacité la plus réduite. On peut attribuer cette amélioration à la formation d'un grand nombre des pores et de sites actifs à la surface de l'adsorbant. Nous constatons aussi une adsorption rapide au début du contact, suivie d'un ralentissement graduel jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, à cause de la saturation des sites actifs. Ces résultats confirment l'importance du mode d'activation dans l'amélioration du rendement d'adsorption des coquilles d'arachide (Figure IV.10).

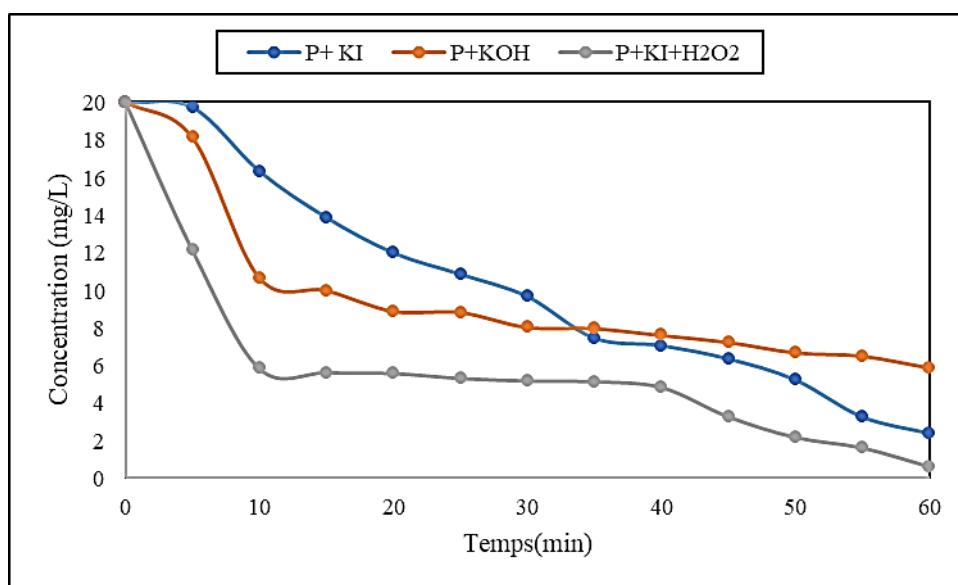


Figure IV.9 : Effet de mode d'activation.

Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Xue et al. (2012) [55], la modification des matériaux carbonés issus des coques d'arachide par H_2O_2 favorise l'oxydation de la surface et entraîne la formation de nouveaux groupements fonctionnels oxygénés, tels que les groupements hydroxyles, carbonyles et carboxyliques. Ces modifications augmentent le nombre de sites actifs.

IV.5.2 Effet de dose de biosorbant

Différentes masses de coquilles d'arachide 0,05 ,0,1,0,2, et 0,3 g ont été ajoutées des béchers de 600 ml rempli de VM. A intervalle de temps donné de 60 minutes, 5mL des échantillons sont prélevés manuellement à l'aide de seringue et remplis dans des cuves pour être séparés par centrifugeuse. Les échantillons sont analysés en spectrophotométrie UV-Visible directement après le prélèvement. Les résultats obtenus montre que L'augmentation de la dose du biosorbant améliore le rendement d'élimination du VM grâce à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles. Le rendement maximal est obtenu pour une dose de 0,1 g/L (Figure IV.10) ; considérée comme la dose optimale. Au-delà de cette valeur, une légère diminution est observée, probablement due à l'agglomération des particules et à la saturation des sites d'adsorption. Par contre, l'adsorption diminue à mesure que la dose augmente, du fait de la distribution du colorant sur une quantité accrue de biosorbant.

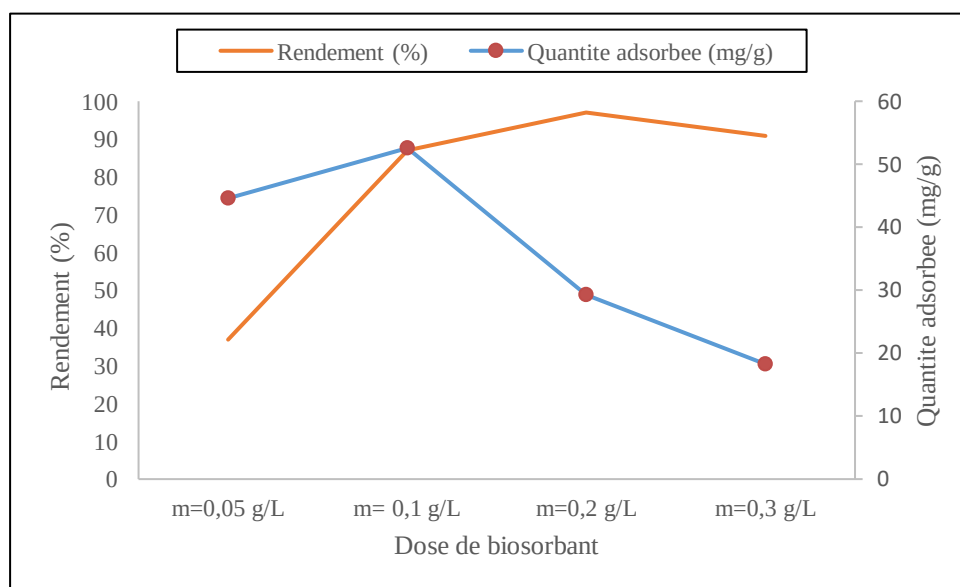


Figure IV.10 : Effet de dose de biosorbant.

Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Malik et al. (2007) [50], qui ont montré que l'augmentation de la dose du biosorbant entraîne une amélioration du rendement d'élimination du vert malachite.

VI.6.6 Effet de Température

Dans ce paramètre, nous avons varié la température = (20, 30, 40 et 50 °C) afin de déterminer la température optimale. Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

- Volume de la solution : 300mL ;
- Concentration initiale VM : $C_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Dose de biosorbant : $m_0 = 0,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Temps d'agitation : $t = 60 \text{ min}$;

Les résultats de l'effet de ce paramètre sur le taux de dégradation du colorant sont illustrés sur la figure IV.12 :

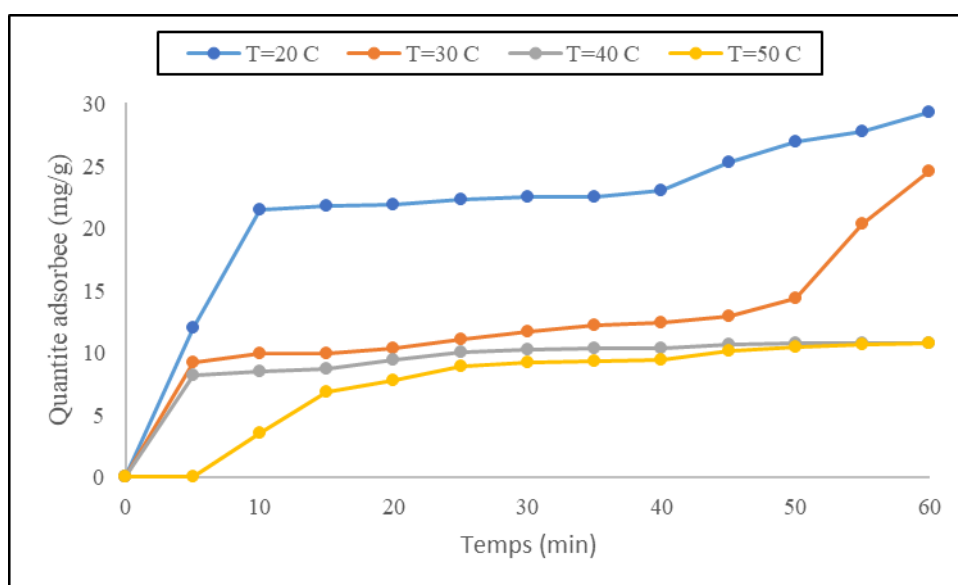


Figure IV.11 : Effet de Température sur la quantité adsorbée de VM.

La figure IV.11 montre que la température joue un rôle crucial dans l'efficacité de l'enlèvement des VM. On observe que la température de 20 °C permet une dégradation plus rapide du colorant, suivie de celle à 30 °C, tandis que 40 °C et 50 °C montrent un rendement plus faible.

Pour cette raison, la température de 20 °C a été retenue comme optimale, car elle correspond à la température ambiante, ce qui traduit le caractère **exothermique** du processus d'adsorption.

L'explication de cette baisse pourrait résider dans le fait que la hausse de la température entraîne une agitation accrue des molécules de VM, ce qui diminue leur adhérence à la surface de l'adsorbant. À haute température, les interactions entre le VM et les sites actifs tendent à se stabiliser, ce qui entraîne leur désengagement et par conséquent réduit l'efficacité de l'élimination. À température élevée, les interactions entre le VM et les sites actifs deviennent moins stables, ce qui favorise leur détachement et diminue ainsi l'efficacité de l'élimination.

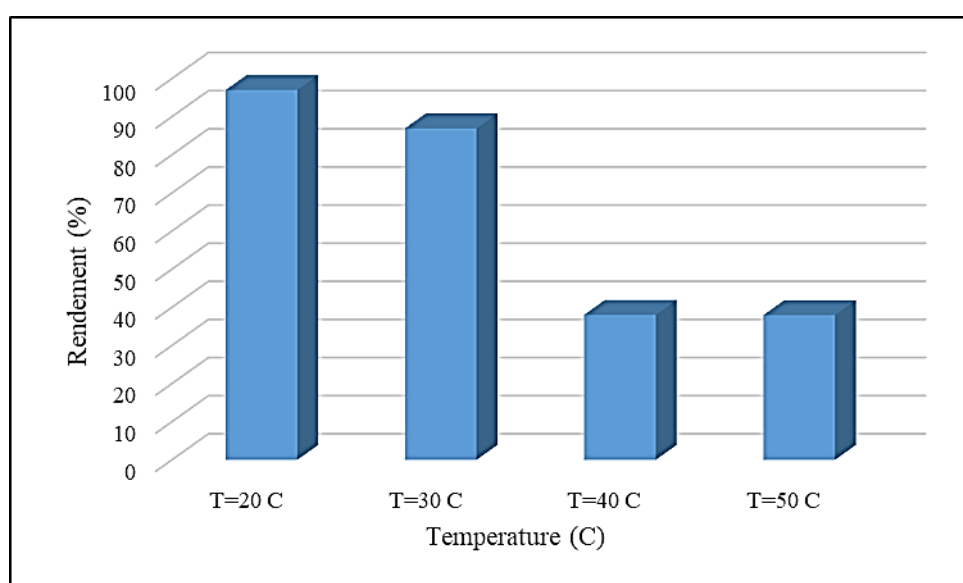


Figure IV.12 : Effet de Température sur le rendement de l'élimination de VM.

Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Malik et al. (2007) [50], qui montrait que le processus d'adsorption est de nature exothermique.

IV.5.3 Effet de concentration initiale de VM

Nous avons mené une série d'expériences avec des variables des concentrations : 10mg/l et 15 mg/l et 20 mg/l et 30 mg/l. On prend 5ml, 7,5ml, 5 ml, 15ml de solution mère et on le met dans un bécher de 600 ml avec l'eau distillée. Sous une agitation constante pendant 60 min, les essais de biosorption sont élaborés sans ajustement de pH, à une température de 20 ± 2 °C. 5mL des échantillons sont prélevés manuellement à l'aide de seringue et remplis dans des cuves pour

être séparés par une centrifugeuse. Les échantillons sont analysés en spectrophotométrie UV-Visible directement après le prélèvement.

Les résultats de l'effet de ce paramètre sur le taux de dégradation du colorant sont illustrés sur la figure IV.13.

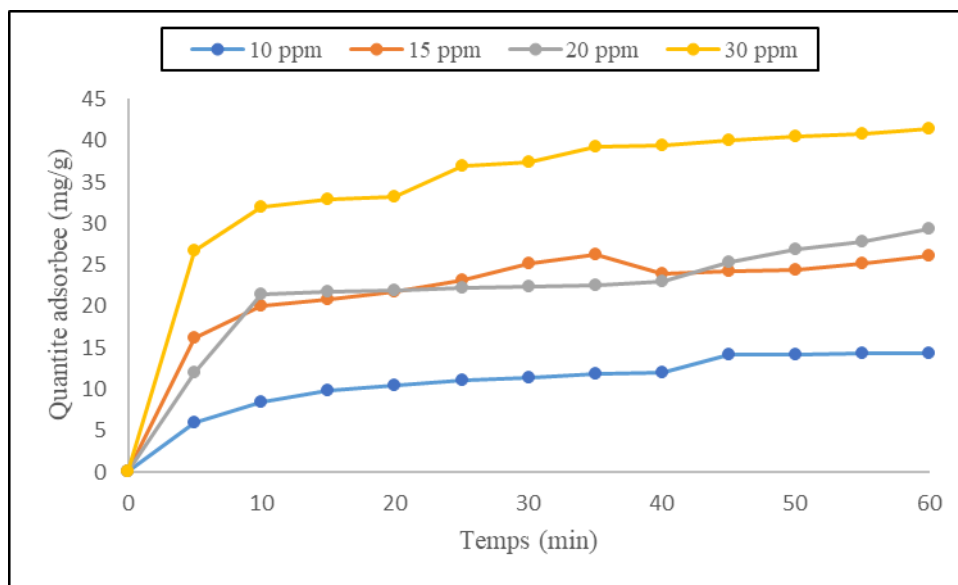


Figure IV.13 : Effet de concentration de l'adsorbant sur la quantité adsorbée de VM.

D'après ces résultats, on voit clairement que la concentration initiale de Vert de Malachite (VM) a un impact sur le rendement d'élimination.

En effet, les données montrent que l'efficacité d'élimination diminue progressivement à mesure que la concentration initiale de VM augmente.

Par exemple, on passe d'une efficacité d'environ 100 % à 10 ppm à presque 93 % à 30 ppm.

Ceci s'explique par le fait que les sites actifs de l'adsorbant deviennent progressivement saturés. Lorsque la concentration est faible, il y a peu de molécules de VM par rapport aux sites disponibles, ce qui permet une adsorption rapide et efficace.

En revanche, à des concentrations élevées, le nombre accru de molécules entraîne une concurrence importante pour les sites actifs, ce qui réduit l'efficacité d'élimination.

Cela confirme que la méthode d'adsorption est plus efficace à des concentrations initiales faibles. Lorsque la charge polluante augmente, la capacité d'adsorption devient limitée.

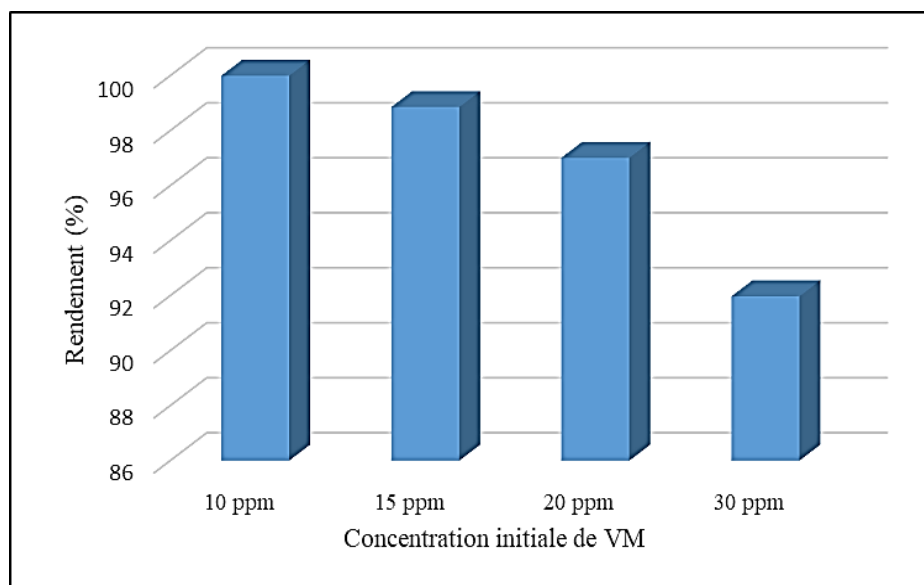


Figure IV.14 : Effet de la concentration initial de l'adsorbant sur le rendement l'élimination de VM.

Les résultats obtenus montrent une diminution du rendement d'élimination du Vert Malachite avec l'augmentation de sa concentration initiale selon Li et Zhang (2013) [56].

IV.5.4 Effet de pH

Nous avons mené une série d'expériences avec des pH variables : 4,5,6,7 et 8. L'ajustement de pH à ces valeurs a été effectué en utilisant une solution de HCl de 0,1 N pour les pH acides et une solution de NaOH de 0,1M pour les PH basiques. 5mL des échantillons sont prélevés manuellement à l'aide de seringue et remplis dans des cuves pour être séparés par une centrifugeuse. Les échantillons sont analysés en spectrophotométrie UV-Visible directement après le prélèvement. Les autres paramètres ont été mis constants.

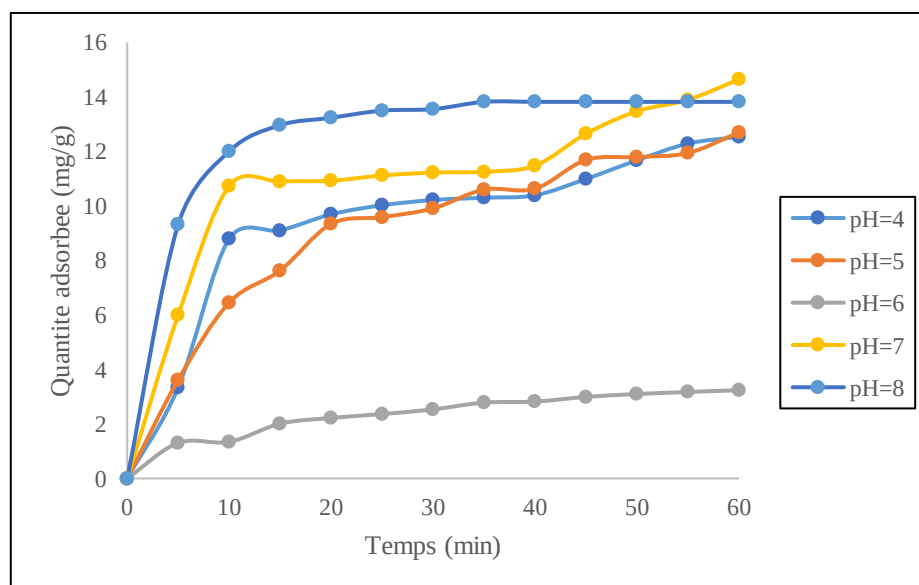


Figure IV.15 : effet de pH sur la quantité adsorbée de VM.

La figure IV.15 présente l'effet du pH sur le rendement d'élimination du Vert de Malachite. Les résultats obtenus indiquent que le rendement d'élimination varie de manière significative en fonction du pH du milieu dans lequel se déroule le processus. Lorsque le pH est égal à 6, on observe une diminution importante du rendement d'élimination, celui-ci atteignant sa valeur minimale à ce niveau de pH. En revanche, lorsque le pH est neutre ou légèrement basique, le rendement d'élimination augmente de manière progressive. Le rendement d'élimination maximal est atteint lorsque le pH est égal à 8. Ce comportement peut être expliqué par l'influence du pH sur la charge de surface de l'adsorbant ainsi que sur l'état ionique du colorant, le Vert de Malachite. Lorsque le pH est acide, la surface de l'adsorbant subit une protonation, ce qui réduit les interactions attractives avec les cations du Vert de Malachite. Cette réduction des interactions attractives limite l'adsorption du colorant. En revanche, lorsque le pH augmente, la surface de l'adsorbant devient plus favorable à l'attraction électrostatique des molécules cationiques du colorant. Cette attraction électrostatique améliore la fixation du Vert de Malachite sur l'adsorbant. Ces résultats montrent clairement que le pH basique constitue la condition optimale pour l'élimination efficace du Vert de Malachite.

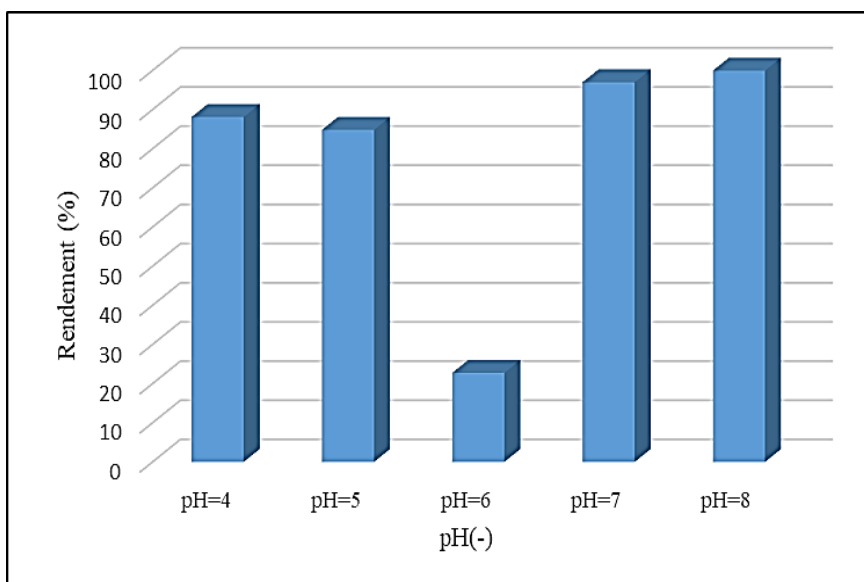


Figure IV.16 : Effet de pH sur le rendement d'élimination de VM.

Des observations similaires ont été rapportées par J. Li et W. Zhang (2013) [56], qui ont montré que l'augmentation du pH améliore l'adsorption du Vert Malachite sur des coquilles d'arachide modifiées en raison de l'augmentation des interactions électrostatiques entre le colorant et la surface de l'adsorbant.

IV.6 Modélisation des cinétiques et isothermes d'équilibre d'adsorption de VM sur les coquilles d'arachide Activées

IV.6.1 Modèle pseudo premier ordre

Pour le modèle de pseudo premier ordre, nous avons tracé la droite $\ln (q_e - q_t)$ en fonction de temp pour la détermination K_1 .

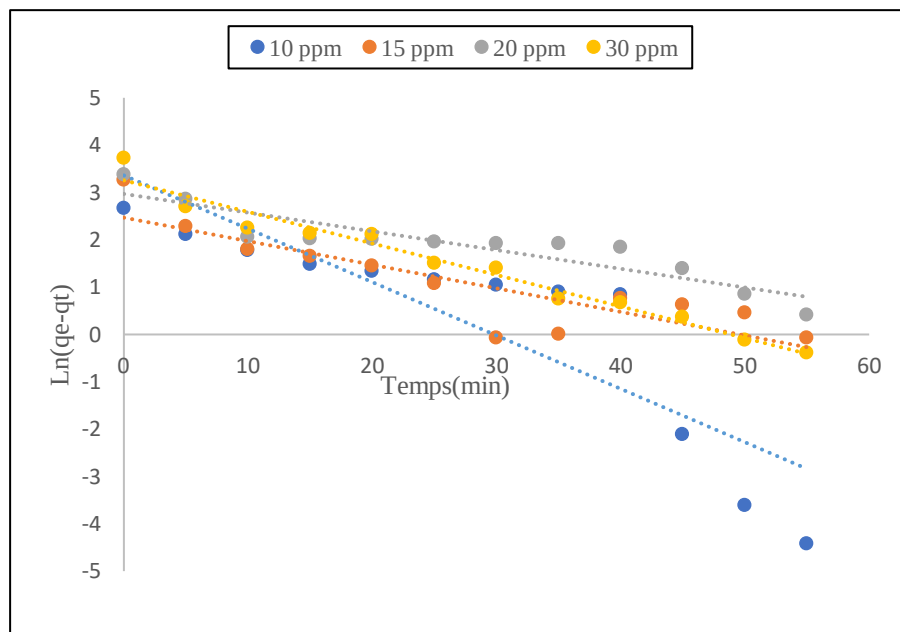


Figure IV.17 : Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre.

IV.6.2 Modèle pseudo deuxième ordre

Pour le modèle pseudo deuxième ordre, Nous avons tracé la droite t/q_t en fonction de temps pour la détermination K_2 .

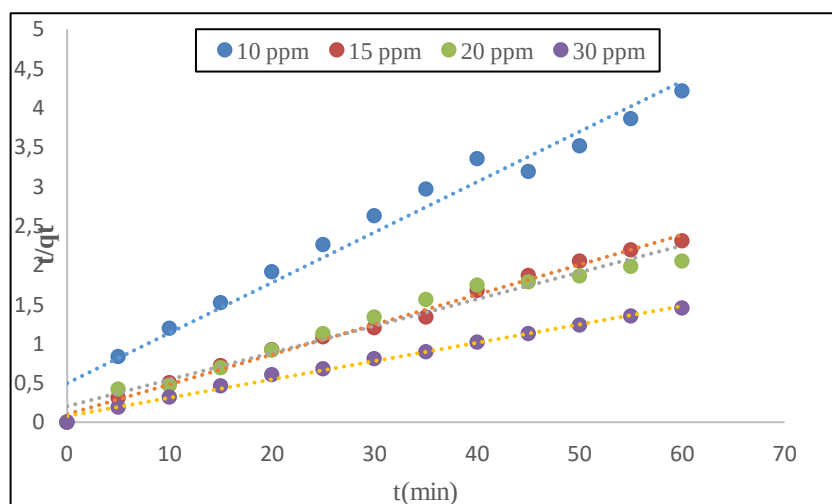


Figure IV.18 : Cinétique d'adsorption du pseudo deuxième ordre.

Tableau IV.3 : Paramètres obtenus pour les deux modèles cinétiques étudiés.

Concentration (ppm)	Modèle pseudo premier ordre			Modèle pseudo deuxième ordre		
	K	q _e	R ²	K	q _e	R ²
10	0,1127	28,7978289	0,77	0,00518414	16,8067227	0,98
15	0,0498	11,7988256	0,76	0,01001025	26,9541779	0,99
20	0,0396	19,480228	0,83	0,0323	30,9597523	0,97
30	0,066	25,9377646	0,97	0,00467019	44,9236298	0,998

D'après les résultats dans le tableau IV. Le modèle du pseudo-deuxième ordre présente un meilleur ajustement des données expérimentales, avec des coefficients de corrélation élevés ($R^2 = 0.97-0.99$), contrairement au modèle du pseudo-premier ordre qui montre un ajustement moins satisfaisant ($R^2 = 0.77 -0.97$). Ainsi, le modèle du pseudo- deuxième ordre apparaît comme le plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du vert malachite sur les coquilles d'arachide dans cette étude. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Li et Zhang (2013) [56].

IV.6.3 Modèle d'Elovich

Pour le modèle d'Elovich est l'un des modèles souvent utilisés pour vérifier puis décrire la chimisorption lors d'une adsorption. L'équation d'Elovich (Eq. II.14) est utilisée pour corréler et modéliser cinétiquement les données expérimentales relatives à la sorption de VM en traçant les courbes $q_t = f(\ln t)$ (Figure IV.20). Ceci permet de déterminer les constants α et β respectivement égales à l'ordonnée à l'origine et à la pente de la droite représentant la fonction en question.

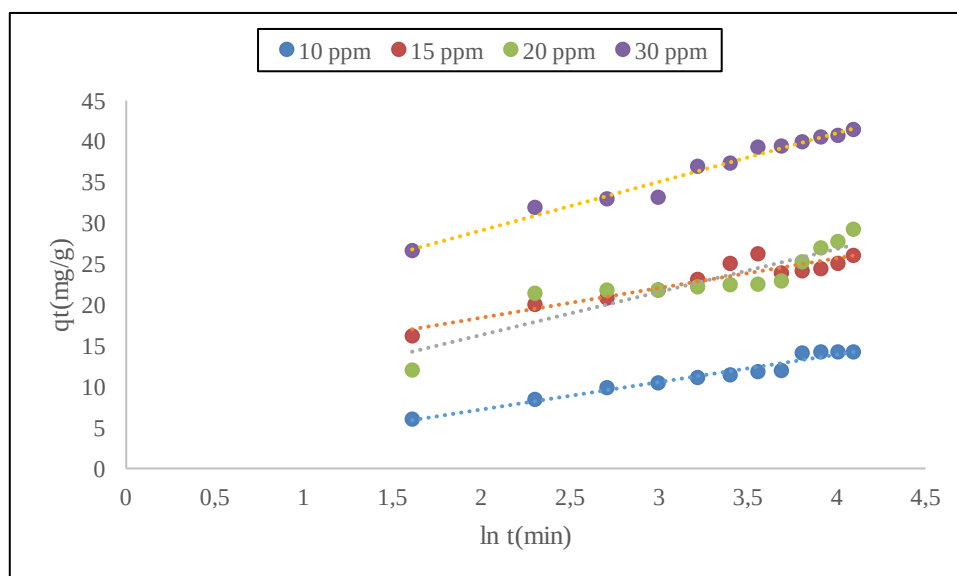


Figure IV.19 : L'application de modèle d'adsorption d'Elovich.

Tableau IV.4 : les paramètres et constantes cinétiques d'adsorption d'Elovich.

Concentration (ppm)	α	β	R^2
10	0,5136	3,3523	0,961
15	11,179	3,6331	0,89
20	5,8267	5,2559	0,83
30	17,219	5,2559	0,97

IV.6.4 Modèle de diffusion intra-particulaire

Afin de prédire l'étape limitante dans une opération de fixation de molécules d'un soluté sur un support solide, le modèle de diffusion intra-particulaire est souvent appliqué. L'équation de ce modèle (Eq. II.2), décrivant les données expérimentales d'élimination de colorant, en traçant q_t en fonction de $t^{1/2}$ d'évaluer la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, soit K_{id} . Les différents calculs pour les quatre concentrations de polluant choisis sont reproduits dans le.

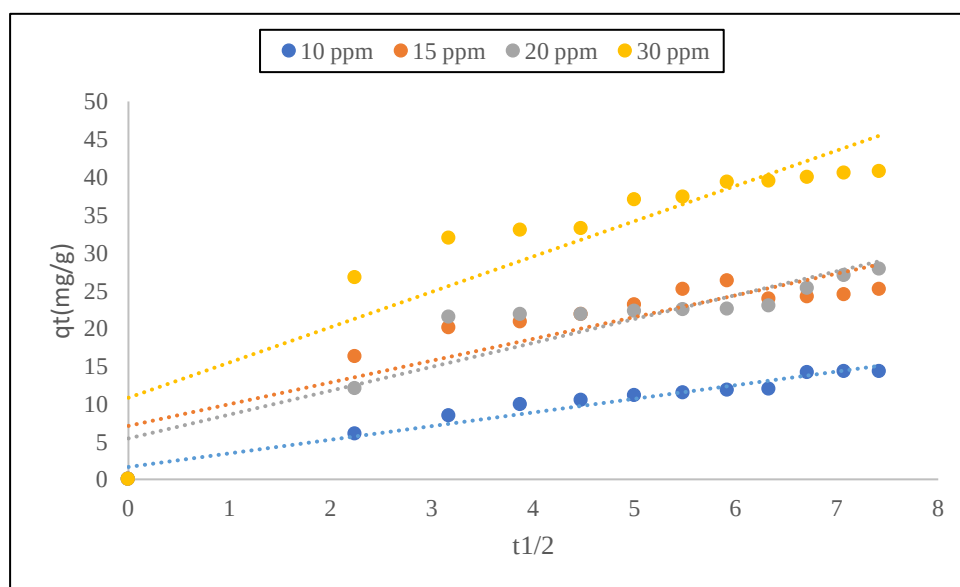


Figure IV.20 : L'application de modèle d'adsorption de diffusion intra-particulaire.

Tableau IV.5 : les paramètres et constantes cinétiques d'adsorption de diffusion intra-particulaire

Concentration (ppm)	K	R ²
10	2,09	0,92
15	4,1155	0,61
20	4,1066	0,7495
30	6,5608	0,66

IV.6.5 Isotherme de Freundlich

Pour ce modèle, nous avons tracé $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$

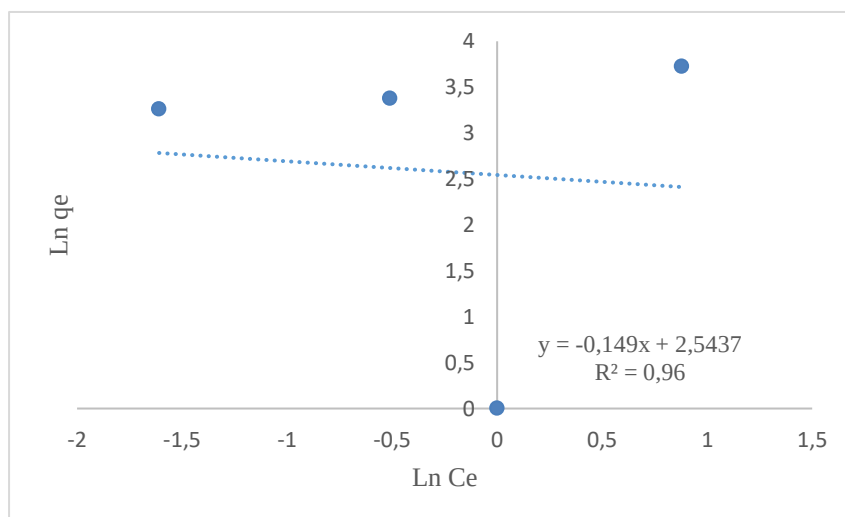


Figure IV.21 : L'application de l'isotherme d'adsorption de Freundlich.

IV.6.6 Isotherme de langmuire

Nous avons tracé la droite $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ pour la détermination des constantes K_L et $q_{\max}$.

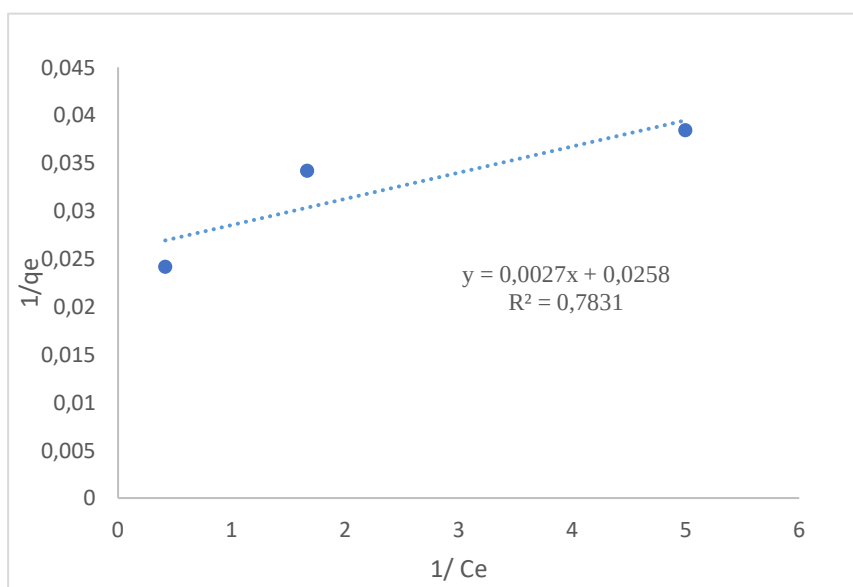


Figure IV.22 : L'application d'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Le tableau IV.6 regroupe les valeurs des constantes de Langmuir et Freundlich, extrapolées à partir des droites de ces modèles.

Tableau IV.6 : Paramètres obtenus pour les deux isothermes étudiés.

Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
$q_{\max}$	K_L	R^2	n	K_f	R^2
38,7596899	9,555479112	0,78	5,27983105	34,1786097	0,96

D'après le tableau IV.4, le modèle de Freundlich présente le coefficient de détermination le plus élevée ($R^2=0,96$), indiquant un meilleur ajustement aux données expérimentales que le modèle de Langmuir ($R^2=0,78$). Donc le modèle qui répond mieux à l'adsorption de VM est le modèle de Freundlich.

L'analyse des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Freundlich décrit adéquatement le processus, suggérant une adsorption en monocouche sur une surface homogène comportant un nombre fini de sites actifs identiques.

Ce comportement indique que chaque site d'adsorption ne peut fixer qu'une seule molécule de colorant, sans interaction entre les molécules adsorbées. Ces observations sont en accord avec les résultats de Malik et al (2007) [50].

IV.6.7 Conclusion

Les résultats démontrent que les coquilles d'arachide sont un adsorbant performant pour la suppression du vert malachite dans une solution aquatique. L'adsorption est affectée par les conditions de fonctionnement et possède une nature avantageuse. Par conséquent, les coques d'arachide représentent une solution économique et respectueuse de l'environnement pour le traitement des eaux polluées.

Conclusion générale

Cette étude consiste à étudier l'élimination par adsorption d'un colorant cationique (vert de Malachite) par les coquilles d'arachide. Dans notre travail, nous avons réalisé des expériences et les résultats obtenus montrent que :

- Le processus de la cinétique d'adsorption de cette molécule (VM) est rapide avec un état d'équilibre au bout de 60 minutes.
- Les résultats obtenus montrent une augmentation significative du rendement passant de $R=22,15\%$ (coquilles d'arachide brute) à $R=97\%$ les coquilles d'arachide activées. Cette nette amélioration démontre l'efficacité de l'activation chimique par KI/H_2O_2 .
- Les coquilles d'arachide activée chimiquement caractérisé avec succès ; Les analyses MEB-EDX ,FTIR et DRX confirmants sa structure et sa porosité favorable.
- Les paramètres optimaux déterminés : $m = 0,1 \text{ g}$, $pH = 8$, $T = 20^\circ C$.
- Le modèle de pseudo deuxième ordre paraît convenable pour modéliser les résultats obtenus avec un coefficient de linéarisation ($R^2 = 0,99$) ; Ainsi, les capacités maximales d'adsorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches à celles mesurées expérimentalement.
- L'application des isothermes de Langmuir, Freundlich est l'ensemble des points expérimentaux indiquent que le processus de fixation de ce colorant sur les coquilles d'arachide semble bien corrélé avec le modèle de Freundlich avec une capacité d'adsorption maximale.

On peut dire que les résultats de notre étude, peuvent être qualifiés d'importants notamment qu'ils mettent l'accent sur le traitement des eaux usées pour la préservation de l'environnement.

Comme perspective à cette étude, nous incitons à mettre en pratique ces résultats par l'essai de traitement d'effluents industriels réels avec le même matériau utilisé.

Références bibliographiques

- [1] Abdellahi, E. L. Y. (2010). *Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates: au traitement des eaux* (Doctoral dissertation, Thèse de Doctorat, Chimie et Microbiologie de l'eau, Université de Limoges).
- [2] World Health Organization. (2018). How air pollution is destroying our health. *World Health Organization, Geneva*.
- [3] Guo, Y., & Rockstraw, D. A. (2007). Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. *Bioresource Technology*, 98(8), 1513-1521.
- [4] Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, 97(9), 1061-1085.
- [5] Echaubard, M. (1994). Effets des pollutions sur les peuplements entomologiques. *Bulletin de la Société entomologique de France*, 99(1), 19-38.
- [6] Hamida Halima, B. A. (2024). Etude de La génotoxicité et le stress oxydant des eaux de Oued Seybouse Guelma (Allium cepa Test).
- [7] Chartier, M. (1974). Les types de pollutions de l'eau. *Norvis*, 82(1), 183-193.
- [8] BELMEGUENAI, R., & HAMZA, Y. (2024). *Dégradation photocatalytique du vert de malachite par (2 % Au/TiO₂) sous irradiation solaire* (Mémoire de master en génie chimique).
- [9] Bassour, F. (2019). *Dégradation du vert malachite par emploi d'un catalyseur à base d'argile et de dioxyde de titane* (Mémoire de master en génie de l'environnement). Université de Blida 1.
- [10] Bouchemal, N., Merzougui, Z., & Addoun, F. (2011). Adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs à base de noyaux de datte. *Journal de la société Algérienne de chimie*, 21(1), 1-14.
- [11] MERZOUG, N. N. (2014). *Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques* (Doctoral dissertation, University of Souk Ahras).
- [12] Gupta, V. K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., & Nayak, A. (2011). A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—Acid Blue 113. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 891-901.
- [13] Tahir, S. S., & Rauf, N. (2006). Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*, 63(11), 1842-1848.
- [14] Tsai, W. T., Yang, J. M., Lai, C. W., Cheng, Y. H., Lin, C. C., & Yeh, C. W. (2006). Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource technology*, 97(3), 488-493.

- [15] Benamraoui, F. (2018). *Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture* (Doctoral dissertation).
- [16] Luo, P., Zhao, Y., Zhang, B., Liu, J., Yang, Y., & Liu, J. (2010). Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water research*, 44(5), 1489-1497.
- [17] Hu QiuHong, H. Q., Xu ZhiPing, X. Z., Qiao ShiZhang, Q. S., Haghseresht, F., Wilson, M., & Lu GaoQing, L. G. (2007). A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays.
- [18] Kolasniski, K. W. (2001). ZUR THEORIE DER SOGENANTEN ADSORPTION GELÖSTER STOFFE. KUNGLIGA SVENSKA VETENSKAPSAKADEMIENS.
- [19] Errais, E. (2011). *Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques* (Doctoral dissertation, Strasbourg).
- [20] Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods. *J Water Sci*, 24(3), 209-238.
- [21] ALIOUCHE, M. S. (2017). *DOCTORAT EN SCIENCES EN CHIMIE* (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar Annaba).
- [22] Diarra, A. (2021). *Photodégradation du méthyle orange en solution aqueuse : Aspects cinétiques* (Mémoire de master, Université Jean Lorougnon Guédé). DICAMES.
- [23] Haddad, N., & Bouchebbate, I. (2022). Dégradation photocatalytique du Rouge Congo par (CeAl₂O₄) sous irradiation solaire (Mémoire de master, Université 20 Août 1955 de Skikda).
- [24] Blais, J. F., Dufresne, S., & Mercier, G. (1999). État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Revue des sciences de l'eau*, 12(4), 687-711.
- [25] République française. (1989). Décret n° 89-674 du 18 septembre 1989 relatif aux colorants utilisés dans les denrées destinées à l'alimentation humaine. Paris, France : Journal officiel de la République Française.
- [26] République française. (1997). Arrêté du 2 octobre 1997 relatif aux colorants autorisés dans les denrées alimentaires. Paris, France : Journal officiel de la République Française.
- [27] Commission européenne. (2003). Réglementation relative aux rejets des eaux résiduaires et à la protection de l'environnement. Bruxelles, Belgique : Commission européenne.
- [28] Journal officiel de la République Française. (2006). Textes réglementaires relatifs à la gestion des rejets industriels et à l'application du principe pollueur-payeur. Paris, France : Direction des Journaux officiels.

- [29] Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire. (2006). Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Alger, Algérie : JORADP.
- [30] Baghriche, O. (2005). Contribution de méthodes destructives (Photolyse et POA's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse. *Mémoire de magister en science exacte, option chimie, université de CONSTANTINE*, 3(9), 10.
- [31] Mattson, J. A., Mark Jr, H. B., Malbin, M. D., Weber Jr, W. J., & Crittenden, J. C. (1969). Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols. *Journal of Colloid and Interface Science*, 31(1), 116-130.
- [32] De Laat, J. (1988). *Contribution à l'étude du mode d'élimination de molécules organiques modèles sur charbon actif en grains: interactions entre les processus d'adsorption et de biodégradation* (Doctoral dissertation, Poitiers).
- [33] Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons.
- [34] Abid, A., & Guirida, B. (2011). Etude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur l'adsorption des métaux (calcium). *Mémoire Master, Université de Ouargla*, 7-9.
- [35] Boulkrah, H. (2024). *Cours d'opérations unitaires* Polycopié de cours, Département de génie des procédés, Master Ingénierie et gestion de l'eau. Université 20 Août 1955 de Skikda.
- [36] Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279.
- [37] Samira, G. (2015). *Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau* (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar).
- [38] Al Mardini, F. (2008). Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles. *Université de Poitiers (France)*.
- [39] Salah, N. H. S. H. (2012). *Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe* (Doctoral dissertation, Université de Grenoble; Université Mentouri-Constantine).
- [40] Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59.
- [41] Oudar, J. (1973). *La chimie des surfaces* (Collection SUP, Le Chimiste, n° 7). Presses Universitaires de France.

- [42] Porkodi, K., & Kumar, K. V. (2007). Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: Eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems. *Journal of hazardous materials*, 143(1-2), 311-327.
- [43] Castellini, E., Andreoli, R., Malavasi, G., & Pedone, A. (2008). Deflocculant effects on the surface properties of kaolinite investigated through malachite green adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 329(1-2), 31-37.
- [44] Gnaoui, S. A. (2017). *Séparation du vert malachite à partir de solutions aqueuses par des argiles modifiées* (Mémoire de magister en génie des matériaux). Université de M'sila, Algérie.
- [45] Suffet, I. H. (1980). *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase*.
- [46] Graindorge, J., & Landot, É. (2007). *La qualité de l'eau potable: techniques et responsabilités*. Territorial éd..
- [47] Filali, M. S., & Sassi, I. (2016). *La dégradation photocatalytique des composés organiques récalcitrants en phase aqueuse en présence de UV/ZnO et en utilisant le TiO₂ fixé sur support*. Mémoire de master en hydraulique, Université Abderrahmane Mira de Bêjaïa.
- [48] FILAB. (2021). *Mesure de la surface spécifique par BET : un paramètre clé pour la caractérisation des nanomatériaux*. Skinobs – The Cosmetics Testing News.
- [49] Rouessac, F., Rouessac, A., & Cruché, D. (2004). *Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes : Cours et exercices corrigés* (6e éd.). Dunod.
- [50] Malik, R., Ramteke, D. S., & Wate, S. R. (2007). Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste management*, 27(9), 1129-1138.
- [51] Hashem, H. M., El-Maghrabey, M., & El-Shaheny, R. (2024). Inclusive study of peanut shells derived activated carbon as an adsorbent for removal of lead and methylene blue from water. *Scientific Reports*, 14(1), 13515.
- [52] Wu, H., Chen, R., Du, H., Zhang, J., Shi, L., Qin, Y., ... & Wang, J. (2019). Synthesis of activated carbon from peanut shell as dye adsorbents for wastewater treatment. *Adsorption Science & Technology*, 37(1-2), 34-48.
- [53] Lei, J., Yang, L., Wang, Y., & Zhao, D. (2025). Pyrolysis kinetics, mechanism and thermodynamics of peanut shell based on Gaussian function deconvolution. *Heliyon*, 11(4).
- [54] Fermanelli, C. S., Chiappori, A., Pierella, L. B., & Saux, C. (2022). Towards biowastes valorization: peanut shell as resource for quality chemicals and activated biochar production. *Sustainable Environment Research*, 32(1), 3.

- [55] Xue, Y., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., Zhang, M., Zimmerman, A. R., & Ro, K. S. (2012). Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests. *Chemical engineering journal*, 200, 673-680.
- [56] Li, J., & Zhang, W. (2013). Adsorptive removal of malachite green from aqueous solution using modified peanut shell. *Desalination and Water Treatment*, 51(28-30), 5831-5839.

ملخص

يعد تلوث المياه اليوم من أبرز التحديات البيئية، خاصة بسبب وجود الأصباغ التي تُعتبر ملوثات خطيرة على الأنظمة البيئية المائية وصحة الكائنات الحية. ومن بين طرق المعالجة الفعالة، تبرز عملية الامتزاز كطريقة بسيطة، اقتصادية وصديقة للبيئة. يهدف هذا العمل التجريبي إلى إزالة صبغة الأخضر المالاكيت، وهي صبغة كاتيونية تُستخدم على نطاق واسع في الصناعة النسيجية، وذلك عن طريق الامتزاز باستخدام مادة ممتازة طبيعية أساسها قشور الفول السوداني. تم تحضير هذه المادة من خلال الغسل، التجفيف، الطحن والتنشيط الكيميائي بهدف تحسين خصائصها الامتزازية. تمت دراسة تأثير عدة عوامل تجريبية مثل زمن التماس، قيمة الأس الهيدروجيني (pH)، التركيز الابتدائي للصبغة، جرة المادة الممتازة وكذلك درجة الحرارة، وذلك في نظام الدفعات (Batch). وتمت متابعة تركيز الصبغة باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Visible). أظهرت النتائج المتحصل عليها فعالية كبيرة لعملية الامتزاز في إزالة صبغة الأخضر المالاكيت، مما يؤكد إمكانية استخدام قشور الفول السوداني كمادة ممتازة طبيعية، اقتصادية وصديقة للبيئة لمعالجة المياه الملوثة.

الكلمات المفتاحية: أخضر المالاكيت، الامتزاز، قشور الفول السوداني، معالجة المياه، الملوثات العضوية

Résumé

La pollution de l'eau constitue aujourd'hui l'un des principaux défis environnementaux, notamment en raison de la présence des colorants qui représentent des polluants dangereux pour les écosystèmes aquatiques et la santé des êtres vivants. Parmi les méthodes de traitement efficaces, l'adsorption se distingue comme une technique simple, économique et écologique.

Ce travail expérimental vise à l'élimination du vert de malachite, un colorant cationique largement utilisé dans l'industrie textile, par adsorption sur un biosorbant naturel à base de coquilles d'arachides. Ce matériau a été préparé par lavage, séchage, broyage et activation chimique afin d'améliorer ses propriétés adsorbantes. L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux tels que le temps de contact, le pH, la concentration initiale du colorant, la dose de biosorbant ainsi que la température a été étudiée en mode batch. Le suivi de la concentration du colorant a été réalisé par spectrophotométrie UV-visible.

Les résultats obtenus montrent une efficacité remarquable du procédé d'adsorption pour l'élimination du vert de malachite, confirmant ainsi le potentiel des coquilles d'arachides comme adsorbant naturel, économique et respectueux de l'environnement pour le traitement des eaux contaminées.

Mots clés : Vert de malachite, Adsorption, Coquilles d'arachides, Traitement des eaux, Polluants organique.

Abstract

Water pollution is currently one of the major environmental challenges, particularly due to the presence of dyes, which are considered hazardous pollutants for aquatic ecosystems and the health of living organisms. Among the effective treatment methods, adsorption stands out as a simple, cost-effective, and environmentally friendly technique. This experimental work aims at the removal of malachite green, a cationic dye widely used in the textile industry, by adsorption onto a natural biosorbent based on peanut shells. This material was prepared through washing, drying, grinding, and chemical activation in order to improve its adsorption properties. The influence of several experimental parameters such as contact time, pH, initial dye concentration, biosorbent dose, as well as temperature was studied in batch mode. The dye concentration was monitored using UV-Visible spectrophotometry.

The obtained results show a remarkable efficiency of the adsorption process for the removal of malachite green, thus confirming the potential of peanut shells as a natural, economical, and environmentally friendly adsorbent for the treatment of contaminated water.

Keywords: Malachite green, Adsorption, Peanut shells, Water treatment, Organic pollutants.