



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 : Génie de l'environnement

Valorisation d'adsorbant issu de biomasse résiduelle pour la dépollution des eaux contaminées

Réalisé par : -Hamrakrouha Aya
-Kennoucha Asma

Soutenu le 24/06/2026, devant le jury suivant :

N°	Nom et Prénom	Grade	Établissement d'affiliation	Qualité
1	CHETTAH Wissame	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Encadrante
2	CHAIB Nedjla	Professeur	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Présidente
3	REMACHEE Malika	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Examinatrice

Année Universitaire 2025- 2026.



بسم الله الرحمن الرحيم

Remerciements

Nous rendons grâce à Dieu qui nous a permis de mener à bien ce modeste travail, fruit de nos efforts et de notre persévérance tout au long de nos études.

Nous adressons nos sincères remerciements et notre profonde reconnaissance à nos chers parents pour leur soutien constant, leur patience, leurs encouragements incessants et tous les sacrifices qu'ils ont consentis pour notre réussite. Leur soutien a été notre source de force et notre motivation pour aller de l'avant.

Nous adressons également nos sincères remerciements et notre profonde gratitude à notre directeur de mémoire Chettah Wissame pour ses précieuses orientations, ses conseils avisés et la patience dont il a fait preuve à notre égard tout au long de la réalisation de ce travail. Sa supervision et son accompagnement ont joué un rôle déterminant dans la finalisation de ce mémoire.

Nous exprimons également notre gratitude à tous nos professeurs qui ont contribué à notre formation scientifique et universitaire, et qui nous ont transmis les connaissances qui ont constitué le fondement de notre parcours universitaire.

Nous remercions également les membres de nos familles, nos amis et toutes les personnes qui nous ont apporté leur aide et leur soutien, de près ou de loin, et qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Enfin, nous espérons que ce travail aura atteint ses objectifs et qu'il constituera un apport scientifique utile.



بسم الله الرحمن الرحيم

Dédicace

Je rends grâce à Dieu qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Je dédie ce modeste travail.

à moi-même

en reconnaissance de la patience et des efforts que j'y ai consacrés,

à ma famille

pour son soutien et son encouragement

à ma collègue

qui m'a aidée à mener à bien ce mémoire pour sa collaboration et son

accompagnement

à ma directrice de mémoire

pour ses conseils et ses précieuses recommandations.

À toutes, je tiens à exprimer ma sincère gratitude et ma profonde

reconnaissance.

Asma



بسم الله الرحمن الرحيم

Dédicace

Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux, et grâce à Allah le Très-Haut et à Sa miséricorde, grâce auxquels j'ai pu mener à bien ce travail, je dédie ce mémoire

à mes chers parents

qui ont toujours été pour moi une source de soutien, d'amour et d'encouragement. Merci pour vos sacrifices, votre patience et votre confiance, qui m'ont aidée à progresser et à réussir.

à mes chères sœurs et à mes chers frères

pour leur présence à mes côtés leur soutien et leurs encouragements.

à ma chère collègue de travail

pour son aide, sa collaboration et les moments que nous avons partagés.

à ma directrice de mémoire

pour m'avoir accompagnée pour ses précieux conseils et pour son soutien tout au long de la réalisation de ce travail.

à toutes les personnes qui me sont chères et qui ont contribué, de près ou de loin, à la réussite de ce projet.

Aya

Résumé

Cette étude s'inscrit dans une démarche de valorisation d'adsorbants issus de biomasse résiduelle, appliqués à l'élimination des colorants. Le matériau brut a été caractérisé et ses performances d'adsorption évaluées. Les essais en mode batch ont permis d'étudier l'influence de différents paramètres opératoires (masse d'adsorbant, temps de contact, concentration initiale, pH, température), où dans les conditions optimales, l'adsorbant a présenté un rendement d'élimination de l'ordre de 97 %. L'étude cinétique a montré une adéquation avec le modèle du pseudo-deuxième ordre et les isothermes avec le modèle de Freundlich. Enfin, la régénération à HCl a conservé les performances d'adsorption. Les données thermodynamiques traduisent une adsorption exothermique. Ces résultats confirment l'efficacité de ce biomatériau dans le traitement écologique des eaux contaminées.

Mots clés : valorisation, biomasse résiduelle, biomatériaux, adsorption, colorant, traitement écologique.

Abstract

This study is part of an effort to develop adsorbents derived from waste biomass for use in the removal of dyes. The raw material was characterized and its adsorption performance evaluated. Batch-mode tests were conducted to investigate the influence of various operating parameters (adsorbent mass, contact time, initial concentration, pH, temperature); under optimal conditions, the adsorbent achieved a removal efficiency of approximately 97%. The kinetic study showed agreement with the pseudo-second-order model, and the isotherms agreed with the Freundlich model. Finally, regeneration with HCl preserved the adsorption performance. The thermodynamic data indicate exothermic adsorption. These results confirm the effectiveness of this biomaterial in the environmentally friendly treatment of contaminated water.

Keywords: recovery, residual biomass, biomaterials, adsorption, dye, environmentally friendly treatment.

المخلص

تتدرج هذه الدراسة في إطار نهج يهدف إلى الاستفادة من مواد الامتصاص المستمدة من الكتلة الحيوية المتبقية، والمستخدم في إزالة الأصباغ. وقد تم تحديد خصائص المادة الخام وتقييم أدائها في الامتزاز. وقد أتاحت التجارب التي أُجريت في الوضع الدفعي دراسة تأثير مختلف المعلمات التشغيلية (كتلة المادة الماصة، ووقت التلامس، والتركيز الأولي، ودرجة الحموضة، ودرجة الحرارة)، حيث أظهرت المادة الماصة، في الظروف المثلى، كفاءة إزالة بلغت حوالي 97%. وأظهرت الدراسة الحركية توافقًا مع نموذج الدرجة الثانية الزائفة، وتوافقًا بين منحنيات الإيزوتيرم ونموذج فرويندليش. وأخيرًا، حافظت عملية التجديد باستخدام حمض الهيدروكلوريك على أداء الامتزاز. وتشير البيانات الحرارية إلى أن عملية الامتزاز طاردة للحرارة وتؤكد هذه النتائج فعالية هذه المادة الحيوية في المعالجة البيئية للمياه الملوثة.

الكلمات المفتاحية: الاستفادة، الكتلة الحيوية المتبقية، المواد الحيوية، الامتزاز، الصبغة، المعالجة البيئية

Liste des abréviations

Symbole	Signification	Unite
A	Absorbance	/
Am	Surface occupé par une molécule.	m ²
C	Concentration massique du composé dosé.	g/l
C ₀	Concentration initiale du substrat.	mg/L
CAS	Chemical abstracts service	/
CC	Coques de Castanée	/
C _e	Concentration à l'équilibre.	mg/L
Co	Cobalt	/
C _s	Concentration du soluté en saturation .	mg/L
Cu	Cuivre	/
CV	Cristal Violet	/
D	La densité absolue du matériau.	g/cm ³
D-R	Dubinin – Radushkevich	/
DRX	Diffraction des rayons X	/
Fe ⁺²	Ion ferreux	/
H (%)	Taux d'humidité du matériau.	%
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène	/
I	Intensité du faisceau émergent .	A
I ₀	Intensité du faisceau incident .	A
IUPAC	Union international de chimie pure et appliquée	/
k	Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée.	<u>l.cm</u> -1. G-1
KB	Constante de BET.	/
K _f	Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption.	Lg ⁻¹
K ₁	La constante d'équilibre d'adsorption	/
l	Épaisseur de la cuve.	cm
M	La masse de l'adsorbant.	g
m ₀	Masse initiale de l'échantillon avant séchage (donc contenant l'humidité).	g
m ₁	Masse de l'échantillon après séchage (c'est la masse sèche).	g
N	Nombre d'Avogadro (6,02.10 ²³ mol ⁻¹).	mol-1

Liste des abréviations

n	Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption	/
Ni	Nickel	/
O ₃	Ozone	/
OMS	Organisation Mondiale de la Santé	/
P /P _s	Pression relative	Pa
p ₁	Masse du pycnomètre vide ;	g
p ₂	Masse du pycnomètre + l'échantillon	g
P ₃	Masse du pycnomètre + l'eau (ou le liquide de référence)	g
Pe et Ps	La pression à l'équilibre et à saturation en.	bar
pH	Potential Hydrogène	/
POA	Procédes d'oxydation avancées	/
pt	Platine	/
qe	Quantité d'adsorption.	mg/g
qm	Quantité d'adsorption d'un monocouche.	mg/g
q _{max}	Quantité d'adsorption d'un monocouche.	mg/g
S _{BET}	Surface spécifique de l'adsorbant.	m ² /g
SPC	Sous-produits de chloration	/
T	La température absolue.	C°
t	Le temps.	min
THM	Trihalométhanes	/
TiO ₂	Dioxyde de titane	/
UV-Vis	Ultra-violet	/
V	Le volume de solution	l
VM	Vert malachite	/
V _{mol}	Volume molaire du gaz (22414 cm ³ /mol)	cm ³ /mol
peau	Masse volumique de l'eau (environ 1 g/cm ³ à 20 °C)	1 g/cm ³
K _l	La constante de vitesse d'adsorption.	g/mg.min
K _d	Constante de la vitesse de la diffusion intra-particulaire.	mg/g.min ^{1/2}
KD	Coefficient de distribution.	L/g
ΔH°	Enthalpie.	kJ/mole
ΔG°	Energie libre.	kJ/mole

Partie I : Etude bibliographique

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

Figure I.1.1 : Pollution des eaux	07
Figure I.1.2 : Pollution domestique.....	08
Figure I.1.3 : Pollution agriculture.....	08
Figure I.1.4 : Pollution industriel	09
Figure I.1.5 : pollution des eaux par les hydrocarbures	14
Figure I.1.6 : pollution de l'environnement par les pesticides agricoles	14
Figure I.2.1 : Différents domaines d'application des colorants organiques.....	16
Figure I.2.2 : Structure chimique du colorant azoïque.....	17
Figure I.2.3 : structure chimique de la molécule anthraquinone.....	18
Figure I.2.4 : Structure chimique des phtalocyanines.....	18
Figure I.2.5 : Structure chimique du colorant (C.I. Basic Green 4).....	19
Figure I.2.6 : Structure chimique du colorant (C. I. Acid Red 27)	20
Figure I.2.7 : Le vert de malachite	23
Figure I.2.8 : Structure chimique du vert malachite.	23
Figure I.2.9 : Cristal violet	25
Figure I.2.10 : Structure chimique du Cristal violet	25
Figure I.2.11 : Phénomène d'osmose inverse	27
Figure I.2.12 : structure d'un module membranaire de nanofiltration et circulation des flux d'alimentation et de perméat	28
Figure I.2.13 : principe de fonctionnement de l'ultrafiltration dans le traitement des eaux.....	28
Figure I.2.14 : Schéma représente le phénomène d'adsorption	29
Figure I.2.15 : station de traitement biologique des eaux usées	30
Figure I.3.1 : Phénomène d'adsorption	33
Figure I.3.2 : Phénomène d'adsorption chimique et physique	34
Figure I.3.3 : Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain	36
Figure I.3.4 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al en phase liquide	39
Figure I.3.5 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC	40
Figure I.3.6 : Modèle d'adsorption en monocouche	42
Figure I.3.7 : Modèle d'adsorption en multicouches	44

Figure I.4.1 : Représentation schématique à l'échelle de la porosité d'un adsorbant	52
Figure I.4.2 : Différents types de zéolithes utilisés comme adsorbants	53
Figure I.4.3 : Charbon actifs utilisés comme adsorbants	54
Figure I.4.4 : Granulés d'alumine activée utilisés comme adsorbant	55
Figure I.4.5 : Granulés de gel de silice utilisés comme adsorbant.....	55
Figure I.4.6 : Représentation des couches constituant les argiles activées	56
Figure I.4.7 : Aspect macroscopique des fruits et des coques de castanea sativa utilisées comme biomatériau adsorbant	58
Figure I.4.8 : Représentation schématique du cycle de développement de castanea sativa	61

Partie II : Etude expérimentale de la dépollution des eaux colorées

Chapitre II : Matériel et produits

Figure II.1 : Photographies de coques de castanée (Original 2025)	70
Figure II.2 : Localisation géographique du lieu de récolte de bio matériau	71
Figure II.3 : Collecte et tri des déchets agricole	71
Figure II.4 : Évolution de la coloration de l'eau lors du lavage du biomatériau	72
Figure II.5 : Aspect du matériau après séchage	73
Figure II.6 : Tailles des particules du biomatériau	73
Figure II.7 : Vert malachite (VM)	74
Figure II.8 : Cristal violet (CV)	75
Figure II.9 : Les solutions filles du vert malachite (VM)	75
Figure. II.10 : Courbe d'étalonnage du (VM).....	76
Figure II.11 : Les solutions filles du Cristal Violet (CV)	76
Figure. II.12: Courbe d'étalonnage du (CV).....	77
Figure. II.13 : Pycnomètre utilisé pour la détermination de la densité absolue du biomatériau	78
Figure. II.14 : pH mètre	79
Figure. II.15 : Conductimètre.....	80

Figure. II.16 : Échantillons de solutions préparées pour l'étude expérimentale.....	81
Figure II.17 : Effet de la force ionique	81
Figure II.18: Spectrophotométrie UV-Visible	83
Figure II.19 : Préparation des solutions de cristal violet et vert malachite sous agitation.	83
Figure II.20 : Les paramètres influençant l'élimination du vert malachite	84

Chapitre III :Résultats et Discussion

Figure III.1 : Le pH du Point de charge zéro pour le biomatériau étudié.....	91
Figure III.2 : diffraction des rayons X du biomatériau étudié	91
Figure III.3 : UV-Visible du biomatériau.....	92
Figure III.4: Spectre d'absorption UV correspondant au pic du VM.....	93
Figure III.5 : Évolution du rendement d'élimination du vert de malachite pour les deux tailles du biomatériau.....	94
Figure III.6 : Cinétique comparative d'adsorption du Vert de Malachite et du Cristal Violet	95
Figure III.7 : Effet de la masse de biomatériau étudié sur le rendement d'élimination du VM	96
Figure III.8 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de VM à deux concentrations sur le biomatériau étudié	97
Figure III.9 : Effet de la concentration initiale du VM sur biomatériau étudié.....	98
Figure III.10 : Influence de la température sur l'adsorption du VM	99
Figure III.11 : Influence du pH sur VM	99
Figure III.12 : Effet de la force ionique sur le rendement d'élimination du VM	100
Figure III.13 : Effet de la calcination à 500 °C sur l'élimination du VM	101
Figure III.14 : Rendement d'adsorption en fonction des cycles de régénération	102
Figure III.15 : Isotherme d'adsorption de VM sur le biomatériau CC ₁	103

Figure III.16 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.....	104
Figure III.17 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir	104
Figure III.18 : Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du VM sur biomatériau	106
Figure III.19 : Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre du VM sur biomatériau.	106
Figure III.20 : Variation de la constante de distribution avec la température d'élimination VM sur biomatériau	108

Partie I : Etude bibliographique

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

Tableau I.1.1 : Les bactéries pathogènes dans les eaux usées	10
Tableau I.2.1 : Principaux groupes Chromophores et Auxochromes	17
Tableau I.2.2 : Caractéristiques physico-chimique du vert de malachite	24
Tableau I.2.3 : Présente ses caractéristiques physico-chimiques	25
Tableau I.3.1 : Tableau comparatif entre la physisorption et la chimisorption	35
Tableau I.3.2 : Récapitulatif des modèles cinétiques	48
Tableau I.4.1 : Classification botanique de bio matériau	59
Tableau I.4.2 : Composition en matière sèche de la coque du fruit de la châtaigne	60

Partie II : Etude expérimentale de la dépollution des eaux colorées

Chapitre II : Matériel et produits

Tableau II.1 : Taille des particules	73
Tableau II.2: Résultats obtenus de courbe d'étalonnage du VM.....	76
Tableau II.3 : Résultats obtenus de courbe d'étalonnage du CV	77

Chapitre III : Résultats et Discussion

Tableau III.1 : Le taux d'humidité du biomatériau	89
Tableau III.2 : Le taux de cendre du biomatériau	90
Tableau III.3: Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du VM sur les CC ₁	105
Tableau III.4 : Paramètres obtenus pour les deux modèles cinétiques étudiés	107
Tableau III.5 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la vert malachite sur le CC ₁	108



Sommaire

Remerciement.....	
Dédicace	
Résumé	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1
Partie 1 : Etude bibliographiques	
Chapitre I : Aspecte théoriques des colorants en milieu aqueux	
1.1. Pollution des eaux	6
1.1.1. Introduction	6
1.1.2. Définition.....	6
1.1.3. Origine de la pollution des eaux.....	7
1.1.3.1. Pollution domestique.....	7
1.1.3.2. Pollution agriculture.....	8
1.1.3.3. Pollution industrielle	9
1.1.4. Les différents types de pollution des eaux.	9
1.1.4.1. La pollution physique.....	9
1.1.4.2. La pollution micro-organismes	9
1.1.4.3. La pollution chimique	10
1.1.5. Les modes de contamination des eaux	11
1.1.5.1. Les pollutions accidentelles	11
1.1.5.2. Les pollution diffuses	11
1.1.5.3. Les pollutions anthropiques	11
1 1.6. Impacts de la pollution	12
1 1.6.1. Impact de pollution sur l'environnement.....	12
1.1.6.2. Impact de la pollution sur la santé humaine.....	12
1.1.6.3. Impact de la pollution sur l'économie	13

1.1.7. Principaux polluants	13
1.1.7.1. Métaux lourds.....	13
1.1.7.2. Hydrocarbures	13
1.1.7.3. Pesticides	14
1.1.8. Conclusion.....	15
1.2. Les colorants.....	16
1.2.1. Introduction	16
1.2.2. Définition.....	16
1.2.3. Classifications des colorants	17
1.2.3.1. Classification chimique	17
1.2.3.1.1. Les colorants azoïques	17
1.2.3.1.2. Les colorants anthraquinoniques.....	18
1.2.3.1.3. Les colorants Phtalocyanines	18
1.2.3.2. Classification tinctoriale.....	19
1.2.3.2.1. Colorants cationiques ou basiques	19
1.2.3.2.2. Colorants acides ou anioniques	19
1.2.3.2.3. Colorants à complexe métallique	20
1.2.3.2.4. Colorants réactifs.....	20
1.2.4. Application des colorants	20
1.2.5. Toxicité des colorants.....	21
1.2.5.1. Les dangers évidents	21
1.2.5.2. Les risques sur le long terme.....	22
1.2.6. Colorant étudié	22
1.2.6.1. Vert malachite	22
1.2.6.1.1. Définition.....	22
1.2.6.1.2. Utilisation	23
1.2.6.1.3. Structure et propriétés	23
1.2.6.1.4. Toxicité.....	24
1.2.6.2. Cristal violet	24

1.2.6.2.1. Définition.....	24
1.2.6.2.2. Caractéristiques Acido-Basiques	26
1.2.6.2.3. Application de cristal violet	26
1.2.6.2.4. Toxicité du cristal violet	26
1.2.7. Procédés de traitement de l'eau	26
1.2.7.1. Traitement physique.....	26
12.7.1.1. Procédés membranaires (Traitement matériel)	26
1.2.7.1.2. Procédés d'adsorption.....	29
1.2.7.2. Traitement chimique	29
1.2.7.3. Traitement thermique	30
1.2.7.4. Traitement biologique	30
1.2.8. Conclusion.....	30
1.3. L'adsorption	32
1.3.1. Introduction	32
1.3.2. Définition.....	32
1.3.3. Types d'adsorption.....	33
1.3.3.1. Adsorption physique (physisorption).....	33
1.3.3.2. Adsorption chimique (chimisorption)	34
1.3.4. Mécanismes d'adsorption	36
1.3.5. Facteurs influençant l'adsorption.....	37
1.3.5.1. Structure de l'adsorbant.....	37
1.3.5.2. Influence de l'adsorbat.....	37
1.3.5.3. Influence de pH	37
1.3.5.4. Influence de la température	37
1.3.5.5. Polarité.....	38
1.3.6. Isothermes d'adsorption.....	38
1.3.6.1. Classification d'isothermes d'adsorption	38
1.3.6.1.1. Classification d'isothermes d'adsorption en phase liquide	38
1.3.6.1.2. Classification d'isothermes d'adsorption en phase gazeuse	40

1.3.6.2. Modélisation des isothermes d'équilibre	42
1.3.6.2.1. Modèle de Langmuir	42
1.3.6.2.2. Modèle Freundlich	43
1.3.6.2.3. Modèle de BET	44
1.3.7. Cinétique d'adsorption.....	46
1.3.7.1. Modèle du pseudo-premier ordre	46
1.3.7.2. Modèle de pseudo-second	47
1.3.7.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	47
1.3.8. Étude des paramètres thermodynamiques	48
1.3.9. Conclusion.....	49
1.4. Les adsorbants naturels	50
1.4.1. Introduction	50
1.4.2. Définition.....	50
1.4.3. Choix d'un adsorbant.....	50
1.4.3.1. Capacité	50
1.4.3.2. Sélectivité	50
1.4.3.3. Régénérable	51
1.4.3.4. Résistance mécanique, chimique et thermique	51
1.4.3.5. Coût de production	51
1.4.4. Les propriétés des adsorbants.....	51
1.4.4.1. Structure poreuse.....	51
1.4.4.2. La surface spécifique.....	52
1.4.5. Les types d'adsorbants.....	53
1.4.5.1. Les zéolites	53
1.4.5.2. Les charbons actifs	53
1.4.5.3. L'alumine activée.....	54
1.4.5.4. Gels de silice	55
1.4.5.5. Les argiles activées.....	55
1.4.5.6. Les adsorbants à base de polymère	56

1.4.5.7. Bio-adsorbants	56
1.4.6. Description de l'espèce du biomatériau utilisé	57
1.4.6.1. Historique	57
1.4.6.2. Origine des coques de <i>Castanea sativa</i>	57
1.4.6.3. Définition Coques de <i>Castanea</i>	58
1.4.6.4. Classification botanique	58
1.4.6.5. Variétés de la coque de <i>castanea</i>	59
1.4.6.6. Les caractéristiques de la châtaigne	60
1.4.6.7. Cycle de vie Le <i>Castanea sativa</i>	60
14.7. Conclusion.....	61

Partie II : étude expérimentale de la dépollution des eaux colorées

Chapitre II : Matériel et produits

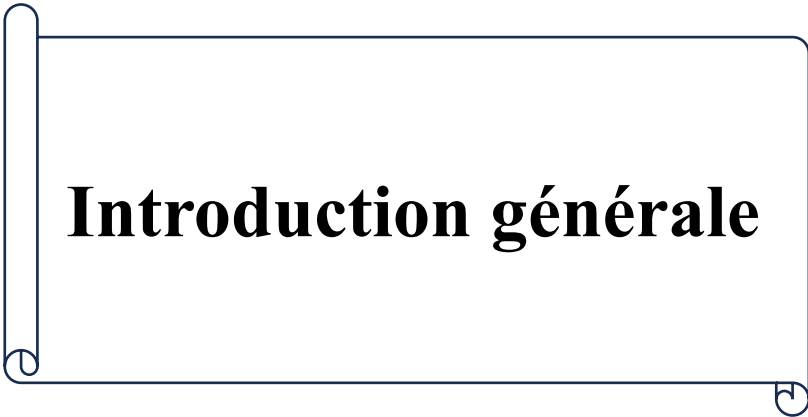
II.1. Introduction.....	70
II.2. Matériel et Protocole expérimentale.....	70
II.2.1. Matériels	70
II.2.1.1. Biomateriau.....	70
II.2.2. Préparation de biomatériau.	71
II.2.2.1. Récolte et préparation de la bio matériau	71
II.2.2.2. Broyage.....	72
II.2.2.3. Prétraitement par lavage et décoloration du biomatériau	72
II.2.2.4. Séchage	72
II.2.2.5. Tamisage.....	73
II.2.3. Colorant modèle	74
II.2.3.1. Préparation de la solution	74
II.2.3.2. Procédure analytique appliquée au Cristal violet et Vert de malachite	75
II.3. Propriétés physico-chimiques et structurales du biomatériau	77
II.3.1. Détermination du taux d'humidité	77
II.3.2. La teneur en cendres	77

II.3.3. La densité absolue.....	78
II.3.4. Le Ph.....	79
II.3.5. La Conductivité	79
II.3.6. pH du point de charge zéro de biomatériau.....	80
II.3.7. Calcination.....	80
II.3.8. Étude de la régénération de biomatériau	81
II.3.9. Étude de la force ionique	81
II.3.10. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	82
II.3.11. Analyse UV-Visible	82
II.4. Essais d'adsorption.....	83
II.4.1. Recherche des conditions optimales d'adsorption	84
II.4.1.1. L'effet de la masse d'adsorbant.....	84
II.4.1.2. L'effet du temps d'équilibre d'adsorption	84
II.4.1.3. L'effet du Ph.....	85
II.4.1.4. L'effet de la température	85
II.4.1.5. L'effet de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption	85
II.4.2. Analyse des donnés	85
II.4.2.1. Calcul de la Capacité d'adsorption	85
II.4.2.2 Calcul du Rendement d'adsorption.....	85
II.4.3. Tracé des isothermes d'adsorption.....	86
II.4.3.2. Étude cinétique de l'adsorption.....	86
II.4.3.3. Etude thermodynamique.....	86
II.5. Conclusion	86

Chapitre III : Résultats et Discussion

III.1. Introduction	89
III.2. Caractérisation physico-chimique, structurale et de surface du biomatériau	89
III.2.1. Mesure du taux d'humidité	89
III.2.2. La teneur en cendres.....	90

III.2.3. La densité absolue	90
III.2.4. Le pH du Point de charge zéro	90
III.2.5. Analyse diffraction des rayons X.....	91
III.2.6. Analyse UV-Visible.....	92
III.3. Évaluation des performances d'adsorption du biomatériau	93
III.3.1. Détection spectroscopique du colorant du vert de malachite	93
III.3.2. Essai d'adsorption du vert de malachite	93
III.3.2.1. Influence de la taille des particules	94
III.3.2.2. Performance du biomatériau vis-à-vis de deux colorants	94
III.3.3. Recherche des conditions optimales d'adsorption.....	95
III.3.3.1. Effet de la masse de l'adsorbant	95
III.3.3.2. Effet du temps de contact d'adsorption	96
III.3.3.3. Effet de la concentration initiale du VM	97
III.3.3.4. Effet de la température	98
III.3.3.5. Influence du pH.....	99
III.3.4. Effet de la force ionique	100
III.3.5. Effet de la calcination sur l'élimination du colorant	101
III.3.6. Évaluation de la réutilisabilité de matériau	101
III.3.7. Modélisation de l'équilibre d'adsorption	102
III.3.8. Modélisation des isothermes d'adsorption	103
III.3.9. Étude cinétique de l'adsorption du VM sur le biomatériau CC ₁	10
III.3.9. Les paramètres thermodynamiques.....	107
III.4. Conclusion.....	108

A decorative border resembling a scroll, with a vertical line on the left and curved ends at the top and bottom.

Introduction générale

La pollution des eaux par les rejets industriels contenant des polluants organiques est devenue le défi environnemental le plus préoccupant ces derniers temps [1,2]. Selon une étude de la Banque mondiale, 17 à 20 % des eaux usées industrielles pourraient provenir des procédés textiles [3]. Les effluents rejetés par l'industrie textile constituent une source importante de pollution de l'eau en raison de la présence de colorants synthétiques, de métaux et d'autres substances polluantes persistants rejetés dans les milieux aquatiques [4,5]. La principale source de déchets dans l'industrie textile provient des colorants synthétiques qui, en l'absence d'un traitement adéquat, peuvent polluer un volume d'eau important [6-9]. Où ces colorants rejetés dégradent les sols et l'eau, mettant en danger la faune et la flore locale [10,11], ainsi que pour l'homme en raison de leurs propriétés cancérogènes et mutagènes [12,13]. Parmi les différents types de colorants, le vert de malachite est largement utilisé dans diverses applications industrielles ; l'industrie aquacole mondiale en raison de sa grande efficacité contre les parasites et les infections fongiques et bactériennes chez les poissons et leurs œufs [14]. Il est également largement utilisé dans l'industrie textile pour la teinture, dans l'industrie alimentaire comme colorant, additif alimentaire, désinfectant et vermifuge [15,16]. Son rejet direct dans les milieux aquatiques présente des risques importants pour l'environnement, du fait notamment de sa toxicité élevée et de ses effets génotoxiques, mutagènes, tératogènes et potentiellement cancérogènes [17,18]. En outre, sa présence dans l'eau diminue la pénétration de la lumière, perturbe les écosystèmes aquatiques et dégrade la qualité des ressources hydriques. Sa structure chimique stable et sa résistance aux traitements biologiques classiques rendent son élimination particulièrement difficile [19,20]. Ce qui exige le développement de méthodes de dépollution efficaces. Parmi les différentes méthodes conventionnelles, l'adsorption par une biomasse résiduelle, est fortement recommandée par les chercheurs du monde entier actuellement pour l'élimination des colorants textiles synthétiques des effluents industriels [21-24]. De nombreux biosorbants à faible coût obtenus à partir de résidus naturels ont été signalés par plusieurs études pour éliminer les colorants des solutions aqueuses. Pour une application à grande échelle, le choix du matériau adsorbant repose principalement sur sa disponibilité, son coût et son efficacité. Ainsi, la valorisation de ces biomatériaux dans le traitement des eaux usées est une approche durable, qui contribue à la fois à la dépollution des eaux et à la gestion des résidus. Parmi ceux-ci, on trouve les dérivés de la balle de riz, le marc de café et la poudre de bois issue de la coque des noix d'argan [25-27] ainsi que d'autres résidus valorisables, utilisée modifiée ou non modifiée, comme des adsorbants économiques et écologiques.

Cette étude vise l'évaluation des performances de coque de castanea en tant que biomatériaux pour l'élimination du vert de malachite à partir de solutions aqueuses par adsorption. Ce travail a notamment permis a développé une méthode de traitement des effluents industriels simple, efficace, peu coûteuse et respectueuse de l'environnement dans une démarche de développement durable.

Le manuscrit comprend deux parties principales :

Partie I : Traite des bases théoriques de l'adsorption des colorants. Elle repose sur quatre piliers principaux. **D'abord**, on donne un aperçu général des eaux colorées et de leurs impacts sur l'environnement. On accorde **ensuite** une attention particulière aux colorants, en mettant en lumière leurs caractéristiques et leurs impacts sur les milieux aquatiques. **La troisième** section est consacrée au phénomène d'adsorption. Elle expose ses principes de base et son importance dans le traitement des eaux. **Enfin**, une synthèse est consacrée aux adsorbants naturels, alternatives écologiques et économiques à l'élimination des polluants.

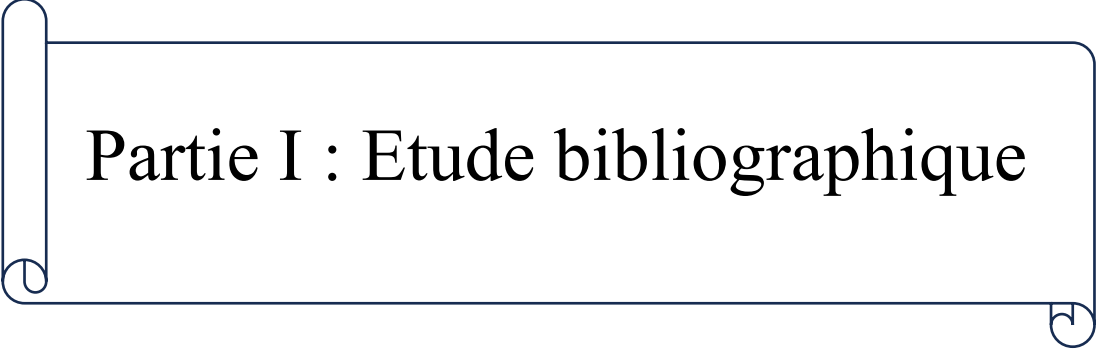
Partie II : Consiste à étudier, de façon expérimentale, L'utilisation de la coque de Castanea pour l'élimination du colorant étudié. Elle comporte tout **d'abord** une présentation des matériels et méthodes utilisés **puis** la caractérisation de l'adsorbant naturel en vue d'identifier ses propriétés physicochimiques.

L'étude continue avec l'investigation du processus d'adsorption du colorant et sa modélisation à l'aide des isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich), des études cinétiques et de l'analyse thermodynamique. **Enfin**, cette partie traite de la régénération de biomatériaux et de l'analyse des résultats obtenus afin d'évaluer l'efficacité globale du procédé. Le travail se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats expérimentaux.

- [1] **ADAM, Ansar Bilyaminu, MU'AZU, Jabir Bala, TITILAYO**, Ogunwole Adeshewa, et al. The Role of Organic Pollutants in Water Pollution: A Review. *Journal of Chemical Technology*, vol. 1, no. 4, pp. 142–159, 2025.
- [2] **IZAH, Sylvester Chibueze et OGWU, Matthew Chidozie**. Water Pollution and Contamination: Industrial, Agricultural, and Urban Impacts. In: *Water Quality and Safety in the Global South: Challenges, Solutions and Future Directions*. Cham: Springer Nature Switzerland, pp. 61–85, 2026.
- [3] **KUMARI, Sheetal, SINGH, Rajneesh, JAHANGEER, Jahangeer**, et al. Innovative Strategies for Dye Removal from Textile Wastewater: A Comprehensive Review of Treatment Approaches and Challenges. *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 235, no. 11, p. 720, 2024.
- [4] **DANTAS, Marina Proença, DE OLIVEIRA, Carlos Rafael Silva, UEDA YAMAGUCHI, Natália**, et al. Pathways in Agro-Industrial Waste Upcycling: A Review of Sustainable Textile Innovations and Economic Perspectives. *Plants*, vol. 14, no. 23, p. 3574, 2025.
- [5] **SANTIAGO, Pedro Queiros, SILVA, Laryssa Coutinho da, SOUSA, Eva Furtado de**, et al. Structural and Chemical Characterization of Carnauba Stalk Biochar (*Copernicia prunifera*) and Its Application in Methylene Blue Adsorption. *Processes*, vol. 14, no. 6, p. 905, 2026.
- [6] **SKORUPA, Angelika, WORWAŁ, Malgorzata, KOWALCZYK, Mariusz**, et al. Performance Analysis of an Integrated Multi-Stage System for Coffee Industry Wastewater Treatment. *Materials*, vol. 19, no. 10, p. 2098, 2026.
- [7] **AFOMA, Ufondu Maryann, MALIK, Jaya, SINGH, Shilpy**, et al. Sustainable Solutions for Textile Dye Based Water Pollution: A Comprehensive Review of Degradation Methods and Enzymatic Mechanisms. *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 16, no. 4, p. 147, 2026.
- [8] **ABID, Zahra, SARWAR, Zirwa, MUNIR, Neelma**, et al. Effluent Treatment in Textile Industry to Achieve SDGs. In: *Enzymes in Textile Processing: A Climate Changes Mitigation Approach: Textile Industry, Enzymes, and SDGs*. Singapore: Springer Nature Singapore, pp. 363–390, 2025.
- [9] **REDA, Eman, GHAZAL, Heba, HASSABO, Ahmed G.**, et al. Natural Residual Resources for Sustainable and Eco-Efficient Textile Wet Processing. *Egyptian Journal of Chemistry*, vol. 69, no. 13, 2026.

- [10] **JALIL, Mohd Taufiq Mat.** Sustainable Approaches Mitigate Environmental Pollution. In: Controlling Environmental Pollution: Practical Solutions, pp. 163–195, 2025.
- [11] **BASHIR, Zahid, BASHIR, Suhail, ANDRABI, Syed Safoora,** et al. Hazardous Chemicals in Textile Industries, Risk and Assessment. In: Biocentric Approaches in Textile Waste Management: Paradigm for Sustainable and Greener Development. Cham: Springer Nature Switzerland, pp. 1–30, 2025.
- [12] **SHAKOOR, Sadia, KHAN, M. Shahnawaz** et **KHAN, M. Ehtisham.** Adsorptive Remediation of Dyes Through a Novel Approach from Nanotechnology: A Comprehensive Review. *Nature Environment and Pollution Technology*, vol. 24, no. 1, pp. 1–15, 2025.
- [13] **MACHADO, Vera, MARINHO, Andréa, VIEIRA DE CASTRO, Paula,** et al. From Fabric to Finish: The Cytotoxic Impact of Textile Chemicals on Human Health. *Textiles*, vol. 5, no. 2, p. 16, 2025.
- [14] **SHARMA, Nilay** et **NANDI, Barun Kumar.** Utilization of Sugarcane Baggase, an Agricultural Waste to Remove Malachite Green Dye from Aqueous Solutions. *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 4, no. 6, pp. 1052–1065, 2013.
- [15] EFSA PANEL ON CONTAMINANTS IN THE FOOD CHAIN (CONTAM). Malachite Green in Food. *EFSA Journal*, vol. 14, no. 7, p. e04530, 2016.
- [16] **ABDULLAH, Zena F.** et **SALMAN, Rasha H.** Evaluating the Removal of Malachite Green and Methyl Violet Dyes from Aqueous Environment by Three-Dimensional Electrocoagulation-Flotation Batch Reactor. *Journal of Ecological Engineering*, vol. 27, no. 4, pp. 202–215, 2026.
- [17] **GHARAVI-NAKHJAVANI, Maryam S., NIAZI, Ali, HOSSEINI, Hedayat,** et al. Malachite Green and Leucomalachite Green in Fish: A Global Systematic Review and Meta-Analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30, no. 17, pp. 48911–48927, 2023.
- [18] **BARIK, Debashis, RAKHI MOL, K. M., ANAND, Geethanjali,** et al. Environmental Pollutants Such as Endocrine Disruptors/Pesticides/Reactive Dyes and Inorganic Toxic Compounds (Metals, Radionuclides and Metalloids) and Their Impact on the Ecosystem. In: *Biotechnology for Environmental Sustainability*. Singapore: Springer Nature Singapore, pp. 391–442, 2025.
- [19] **BOPAPE, Dineo A., NTSENDWANA, Bulelwa** et **MABASA, Fumani D.** Photocatalysis as a Pre-Discharge Treatment to Improve the Effect of Textile Dyes on Human Health: A Critical Review. *Heliyon*, vol. 10, no. 20, 2024.

- [20] **YADAV, Jiten** et **QANUNGO, Kushal**. A Review on Malachite Green: Synthesis, Uses and Toxic Effects. In: Symposium on Synthesis, Characterization & Processing of Inorganic, Bio and Nano Materials (SCPINM-2021). AIP Publishing LLC, p. 030020, 2023.
- [21] **ARAGAW, Tadele Assefa** et **BOGALE, Fekadu Mazengiaw**. Biomass-Based Adsorbents for Removal of Dyes from Wastewater: A Review. *Frontiers in Environmental Science*, vol. 9, p. 764958, 2021.
- [22] **YADAV, Manisha, SINGH, Nagender, ANNU**, et al. Recent Advances in Utilizing Lignocellulosic Biomass Materials as Adsorbents for Textile Dye Removal: A Comprehensive Review. *Polymers*, vol. 16, no. 17, p. 2417, 2024.
- [23] **MIHAI, Sonia, BONDAREV, Andreea** et **NECULA, Mihaela**. The Potential of Biogenic Materials as Sustainable and Environmentally Benign Alternatives to Conventional Adsorbents for Dyes Removal: A Review. *Processes*, vol. 13, no. 2, p. 589, 2025.
- [24] **KUPPUSAMY, Buvaneswari, MOHAMED ISMAIL, Fathima Rigana, BALAKRISHNAN, Preethi**, et al. From Biomass to Adsorbent: A Comprehensive Review on Bio-Derived Carbons for Dye Removal. *Polymers*, vol. 18, no. 2, p. 180, 2026.
- [25] **KHANDAKER, Tasmina, ISLAM, Tasniqul, NANDI, Ananya**, et al. Biomass-Derived Carbon Materials for Sustainable Energy Applications: A Comprehensive Review. *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 9, no. 3, pp. 693–723, 2025.
- [26] **VASILEIADOU, Agapi**. Agricultural Waste: From Trash to Treasure. In: *Waste Management*. Apple Academic Press, pp. 41–108, 2025.
- [27] **KURAM, Emel**. Advances in Development of Green Composites Based on Natural Fibers: A Review. *Emergent Materials*, vol. 5, no. 3, pp. 811–831, 2022.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the bottom, both featuring a small circular detail at the corner.

Partie I : Etude bibliographique

I.1. Pollution des eaux

I.1.1. Introduction

La pollution de l'eau est une question globale dont les manifestations et les conséquences varient clairement en fonction du degré de développement des nations. Les effluents pollués sont généralement des combinaisons très complexes dont la composition fluctue en fonction de leur origine industrielle, agricole ou urbaine. Ainsi, l'évaluation de la contamination de l'eau repose sur des classifications basées sur les caractéristiques générales de l'effluent [1]. Les effets de la pollution aquatique peuvent provoquer le déplacement ou la disparition de certaines espèces qui ne parviennent pas à s'acclimater aux modifications. [2]

L'OMS décrit la pollution de l'eau comme toute altération des caractéristiques physiques, chimiques ou biologiques, ou tout déversement de matières liquides, gazeuses ou solides dans les milieux aquatiques qui pourrait entraîner une nuisance ou rendre ces eaux nuisibles ou préjudiciables en termes de santé publique, sécurité, bien-être public, utilisation à des fins domestiques, commerciales, industrielles, agricoles, récréatives et autres. Ou encore si elle est destinée à être consommée par la faune sauvage et aquatique [3].

Dans ce chapitre, nous présentons brièvement les principales sources et types de pollution des eaux, les modes de contamination, ainsi que leurs impacts sur la santé et l'environnement, en mettant l'accent sur les polluants majeurs (métaux lourds, hydrocarbures) et les différentes méthodes de traitement de l'eau.

I.1.2. Définition

La contamination de l'eau se définit comme une altération défavorable ou nuisible des caractéristiques physico-chimiques et biologiques de l'eau, causée directement ou indirectement par les actions humaines. La contamination de l'eau peut également rendre celle-ci impropre à l'usage prévu et elle a un impact négatif sur les organismes qui la boivent [4]. L'eau doit être de qualité optimale, sinon c'est tout un équilibre qui est mis en péril.

Cette dernière se réfère aux caractéristiques physico-chimiques et biologiques ; elle sert de référence pour la conformité aux normes [05]. En plus de cela, il existe des paramètres physico-chimiques à surveiller lors du contrôle de la qualité.



Figure I.1.1 : Pollution des eaux

I.1.3.Origine de la pollution des eaux

I.1.3.1. Pollution domestique

Pollution à l'intérieur des habitations Principalement à cause des rejets domestiques (eaux usées, huiles de moteur, déjections, etc.) Elles sont associées aux importantes agglomérations urbaines. La pollution de l'eau en milieu urbain est causée par les eaux résiduaires provenant des résidents et des commerces. Les déchets ménagers sont considérés comme des polluants urbains .les eaux d'égouts les restes d'aliments les diversement d'abattoirs, les diversement hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets produits toxiques sont se débarrassent les habitants d'une agglomération. Le volume déversé fluctue considérablement selon la taille de l'agglomération et son niveau d'activité [6].



Figure I.1.2 : Pollution domestique.

I.1.3.2. Pollution agriculture

Pollution issue de l'agriculture L'élevage, l'agriculture, l'aquaculture et l'aviculture contribuent à la libération d'un grand nombre de polluants organiques et inorganiques dans les eaux superficielles et souterraines. Ces polluants incluent à la fois des dépôts issus de l'érosion des terrains agricoles, des substances dérivées des déjections animales et des fertilisants commerciaux. L'emploi abusif d'engrais dans l'agriculture et l'élevage conduit à une présence surabondante d'azote et de phosphore dans les cours d'eau. Les algues de Surface se multiplient rapidement. À ce moment-là, la quantité d'oxygène n'est plus suffisante pour les organismes de niveau supérieur [7].



Figure I.1.3 : Pollution agriculture.

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

I.1.3.3. Pollution industriel

Pollution provenant des activités industrielles Les contaminants issus de l'industrie varient considérablement en fonction du secteur d'activité : substances organiques courantes, produits chimiques organiques, sels minéraux, métaux lourds... (Fuites provenant de réservoirs, de tuyauteries...) [8].



Figure I.1.4 : Pollution industriel.

I.1.4. Les différents types de pollution des eaux

I.1.4.1. La pollution physique

C'est une contamination due à la présence de particules de tailles variées et de substances très diverses dans l'eau, ce qui lui confère un caractère trouble. On peut différencier les substances qui se sédimentent (plus lourdes que l'eau), celles qui sont en suspension (plus légères que l'eau) et celles qui ne se séparent pas (avec une densité équivalente à celle de l'eau) [9]. Ces sortes de contaminants altèrent la couleur, le goût et l'odeur de l'eau. La pollution physique désigne une altération des caractéristiques physiques de l'environnement [10].

I.1.4.2. La pollution micro-organismes

La contamination par des microorganismes Elle se caractérise par le rejet des eaux usées urbaines fortement chargées en germes entériques excrétés avec les déjections fécales. Cette flore intestinale normale abrite des organismes pathogènes. Ces organismes peuvent

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

être répartis en quatre catégories majeures : les virus, les bactéries, les protozoaires et les helminthes, classés selon leur taille croissante. Lorsque des effluents de matières organiques fécales humaines ou animales sont introduits dans un environnement aquatique, une migration des germes pathogènes vers cet environnement s'ensuit, suivie d'une dissolution de ces derniers [10]. Bien que ces micro-organismes intestinaux soient acclimatés à un environnement riche en matières organiques, Ils peuvent persister dans des conditions adverses qui favorisent le développement chez eux d'une résistance accrue. Étant souvent aérobies ou anaérobies facultatifs, ils ont la capacité de se développer dans divers milieux aquatiques, tant en eaux superficielles qu'en eaux souterraines. Ces micro-organismes sont à l'origine de l'émergence de maladies infectieuses (telles que la peste, le choléra, la poliomyélite, l'hépatite virale, etc.). Ainsi, pour supprimer ces contaminants de l'eau potable, il est nécessaire d'utiliser des agents stérilisants comme le chlore [11].

Tableau I.1.1 : Les bactéries pathogènes dans les eaux usées [12].

Agent pathogène	Symptômes, maladie	Voie de contamination principale
Salmonella	Typhoïde, paratyphoïde Salmonellose	Ingestion
Shigellasp	Dysenterie bacillaire	Ingestion
Escherichia coli	Gastro-entérite	Ingestion
Yersinias	Gastro-entérite	Ingestion
Amylobacters	Gastro-entérite	Ingestion
Vibrion	Choléra	Ingestion
Leptospirose	Leptospirose	Cutanée/inhalation /Ingestion
Légionellose	Légionellose	Inhalation
Mycobactéries	Tuberculose	Inhalation

I.1.4.3. La pollution chimique

La contamination chimique Il est probable que la pollution chimique soit la plus courante, fortement perceptible et extrêmement variée. Elle est fabriquée à partir des déchets

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

chimiques, principalement issus de l'industrie. Ce genre de pollution est dû à l'existence de volumes excessifs de sels dissous, d'acides, de fluorures, de métaux, de substances organiques, ainsi que d'engrais et de pesticides. Dans une certaine mesure, la plupart des métaux sont solubles dans l'eau, y compris certains qui sont toxiques comme le baryum, le cadmium, le plomb et le mercure. Un excès de sodium, par exemple, donne à l'eau un goût désagréable et pose des risques pour la santé liés aux affections cardiaques et rénales ainsi qu'à la toxicité pour les plantes. Dans le même ordre d'idées, la majorité des substances organiques sont solubles dans l'eau. Il s'agit soit de matières organiques qui peuvent être décomposées par les bactéries présentes dans l'eau, soit de substances qui ne sont pas solubles, comme les pesticides et les détergents. Les fertilisants sont constitués principalement d'azote et de phosphore, dont la présence dans l'eau favorise la croissance des plantes aquatiques. Ce processus peut conduire à la dégradation des lacs, qui finissent par se convertir en marécages ou en terrains stériles [13].

I.1.5. Les modes de contamination des eaux

I.1.5.1. Les pollutions accidentelles

Les pollutions accidentelles Il s'agit fréquemment de pollutions temporaires associées tant aux activités industrielles qu'agricoles. Elles peuvent découler d'un incident de transport ou de stockage de produits chimiques, ou encore de désastres naturels [14].

I.1.5.2. Les pollution diffuses

La pollution diffuse est une contamination des eaux qui ne provient pas de rejets identifiables et localisés, mais plutôt de rejets qui se propagent sur l'ensemble d'un territoire et sont transmis aux milieux aquatiques de manière indirecte, soit par le sol, sous l'effet du mouvement des eaux provenant des précipitations ou de l'irrigation. Les méthodes d'agriculture sur les terres cultivées peuvent engendrer des pollutions diffuses en entraînant des substances polluantes dans les eaux qui s'infiltrant ou s'écoulent. Le nombre élevé de sites impliqués dans la pollution diffuse amplifie son impact nuisible. Également appelée pollution dispersée [15].

I.1.5.3. Les pollutions anthropiques

Les pollutions d'origine humaine On l'attribue souvent à la présence de la flore dans les eaux, particulièrement si ces eaux sont stagnantes ou si leur renouvellement est très sporadique et restreint dans le temps. Ainsi, cette pollution découle de l'eutrophisation qui dépend du ratio [azote]/ [phosphore] dans l'eau. Ce déséquilibre provoque notamment une

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

multiplication des plantes et des algues, ce qui entraîne une réduction du niveau d'oxygène indispensable à la survie de la faune et de la flore aquatiques [16].

I.1.6. Impacts de la pollution

I.1.6.1. Impact de pollution sur l'environnement

On peut évaluer l'impact des rejets sur notre environnement en observant les hausses de températures, les changements de pH, la consommation d'oxygène de l'environnement et les effets particuliers propres à chaque type de pollution. Cela entraîne une perturbation de l'équilibre des écosystèmes, et l'on distingue Réduction du contenu en oxygène dissous La réduction du taux d'oxygène dissous accélère le rythme respiratoire chez les poissons facilitant ainsi l'assimilation de substances toxiques potentiellement présentes dans l'eau. Par ailleurs, divers polluants altèrent fortement la respiration des poissons et peuvent également entraîner leur décès.

- Multiplication excessive d'algues Ce phénomène découle des rejets abondants de phosphate, d'azote, de carbone et d'autres éléments minéraux, associés aux actions humaines, qui constituent une source de nutrition pour les algues. Ce phénomène est observé dans les environnements aquatiques où le renouvellement des eaux est limité. Cette multiplication d'algues provoquée par l'accroissement des eaux en éléments nutritifs est à l'origine d'une réduction de la quantité d'oxygène vitale pour la survie des autres espèces, mettant ainsi en péril leur existence.
- Modification physique du milieu récepteur La modification physique se traduit par une augmentation de la température, coloration de l'eau...Etc. L'ensemble de ses éléments perturbateurs prévient au milieu naturel de deux façons déférentes à savoir : les rejets dans les réseaux d'égouts et les rejets diffus (lessivage des sols) [17].

I.1.6.2. Impact de la pollution sur la santé humaine

Les affections associées à la présence de pathogènes ou de substances toxiques sont très courantes. Les maladies parasitaires liées à l'eau prédominent largement dans la pathologie des résidents des pays en développement :

- Paludisme (avec un million de morts chaque année, 100 à 150 millions de cas annuellement dont 90% en Afrique, et environ 300 millions d'individus porteurs du parasite) ;
- Les filaires (maladie causée par un ver transmis par des moustiques dans les conditions chaudes et humides) ;
- le choléra, causé par les vibrions cholériques présents dans l'eau contaminée ;

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

- L'hépatite A (provoquée par un virus également présent dans les eaux polluées) ;
- Les dysenteries d'origine parasitaire, bactérienne et virale dont les conséquences peuvent être très graves pour le jeune enfant. Des métaux lourds tels que le mercure, le plomb, le cadmium, le cuivre, etc., ont la caractéristique de se bio accumuler dans la chaîne alimentaire. Ils ne sont pas biodégradables, donc leur présence est persistante. Ces pathologies, qui peuvent varier en gravité et même être mortelles, dépendent de la nature des éléments impliqués [18].

I.1.6.3. Impact de la pollution sur l'économie

Il faut comprendre que la dépollution reste à l'heure actuelle une activité onéreuse. Il est impossible de contester l'impérative nécessité d'accorder une attention à notre environnement. Tout comme en France et dans les pays développés, la majorité des collectivités et des secteurs industriels assument la gestion de leurs émissions. À certaines saisons, l'accumulation et la décomposition d'algues sur les rivages de la Manche entraînent des désagréments qui perturbent considérablement l'activité touristique dans ces zones... Cette expansion est due aux émissions de polluants azotés et phosphorés, qu'elles soient directes ou indirectes. La poursuite de l'activité touristique nécessite l'élimination. De ces désagréments...Ceci représente une dépense importante et une perte de bénéfices considérable. Comme c'est souvent le cas, la zone responsable de la contamination n'est pas celle qui subit ses conséquences [18].

I.1.7. Principaux polluants

I.1.7.1. Métaux lourds

On retrouve généralement ces éléments dans l'environnement sous forme de résidus : Mercure, Plomb, Cadmium, Cuivre, Arsenic, Nickel, Zinc, Cobalt et Manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le Plomb, le Cadmium et le Mercure [19]. Les métaux lourds sont particulièrement surveillés car les maladies qu'ils déclenchent sont très souvent fatales du fait de la concentration des substances à travers les différents maillons de la chaîne biologique [20].

I.1.7.2. Hydrocarbures

La contamination par les hydrocarbures est considérée comme une forme de pollution chimique. Elle suscite principalement l'intérêt pour les mers, découlant du rejet des

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

résidus pétroliers en haute mer, ainsi que dans les ports et les estuaires. Sur les eaux de surface, les hydrocarbures génèrent des marques peu esthétiques, créant une pellicule qui bloque la réoxygénation naturelle de l'eau et met en péril le potentiel d'autoépuration de l'environnement [21].



Figure I.1.5. : pollution des eaux par les hydrocarbures

I.1.7.3. Pesticides

Les sels minéraux (tels que les chlorures ou sulfates de calcium, de magnésium, de sodium ou de potassium), qui sont normalement présents dans l'eau en petites quantités, peuvent voir leur concentration augmenter suite à des déversements industriels [22]. Cela peut avoir un impact néfaste sur la biologie aquatique.



Figure I.1.6 : pollution de l'environnement par les pesticides agricoles

I.1.8. Conclusion

Le contrôle de la qualité de l'eau constitue une étape essentielle pour garantir sa conformité sanitaire. Avant sa consommation, l'eau subit différents traitements afin de satisfaire aux normes physico-chimiques en vigueur. L'analyse repose sur l'identification des échantillons et l'application rigoureuse des protocoles de mesure des paramètres étudiés.

I.2. Les colorants

I.2.1. Introduction

Les premières mentions de l'usage de teintures naturelles remontent à 2600 ans avant J.C. Cependant, c'est en 1856 que l'industrie des colorants synthétiques a été inaugurée par William Henry Perkin. En tentant de créer une quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour traiter la malaria, il a découvert la première matière colorante synthétique qu'il a nommée « mauve » (aniline, pigment basique). À l'heure actuelle, on recense approximativement 100 000 types de colorants à travers le monde. Cette quantité en constante augmentation correspond à une production annuelle de 7.105 tonnes [23,24].

I.2.2. Définition

Les colorants sont des substances chimiques teintées, qu'elles soient d'origine naturelle ou artificielle, généralement organiques, qui possèdent la capacité de donner une coloration pérenne au matériau sur lequel elles sont appliquées. Ces substances servent à la coloration des textiles, des encres, des peintures, des vernis, des denrées alimentaires, etc. La structure des composés organiques influence leurs propriétés de coloration. Habituellement, les produits utilisés à titre de colorants sont des composés organiques non saturés et aromatiques. La couleur intrinsèque qui les caractérise provient essentiellement de la présence de groupes chimiques insaturés, connus sous le nom de chromophores [25]



Figure I.2.1 : Différents domaines d'application des colorants organiques

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

Tableau I.1.1 : Principaux groupes Chromophores et Auxochromes [26].

Groupement chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (=C=O)	Dim éthylamino (-CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=C-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (> (C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.2.3. Classifications des colorants

Dans les secteurs industriels, on trouve fréquemment des méthodes de classification basées sur la structure chimique des teintures et sur les techniques d'application sur divers substrats tels que les textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc....[27]

I.2.3.1. Classification chimique :

La classification des colorants basée sur leur structure chimique dépend du type de groupe chromophore. Dans le domaine des teintures textiles, les colorants azoïques sont principalement utilisés, suivis par les colorants anthraquinoniques et les phtalocyanines.

I.2.3.1.1. Les colorants azoïques :

Se distinguent par la présence d'un groupement azoïque (-N=N-) qui connecte deux noyaux benzéniques au sein de leur structure moléculaire. Les colorants azoïques se classifient en diverses catégories : les colorants solubles dans l'eau, qui comprennent les basiques, acides, directs et réactifs, ainsi que les colorants azoïques dispersés et à mordant non-ioniques qui ne sont pas solubles dans l'eau [28].

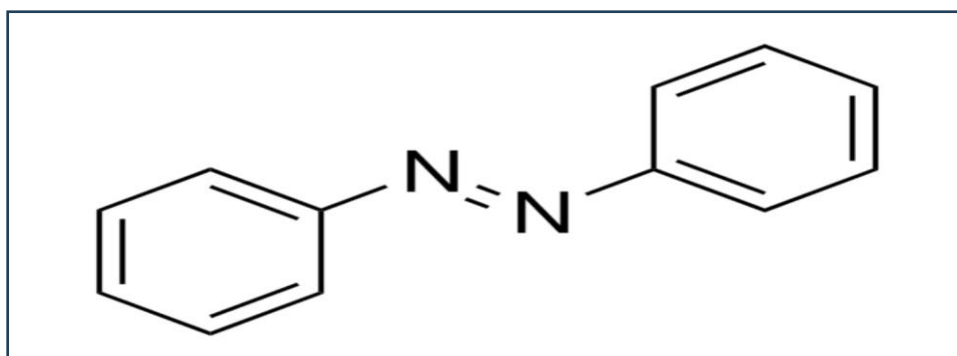


Figure I.2.2 : Structure chimique du colorant azoïque.

I.2.3.1.2. Les colorants anthraquinoniques :

Constituent, après les colorants azoïques, le groupe de substances colorantes le plus important. Avec leurs teintes de bleu et turquoise, ils viennent compléter les colorants azoïques de couleur jaune et rouge. L'anthraquinone, qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique, constitue la molécule fondamentale de ce groupe de colorants [29].

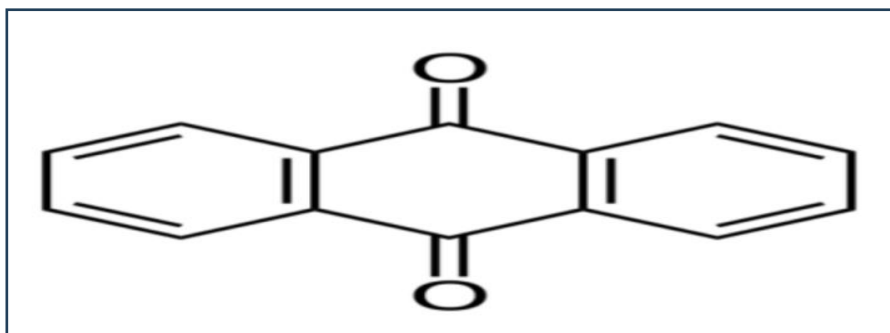


Figure I.2.3 : structure chimique de la molécule anthraquinone

I.2.3.1.3. Les colorants Phtalocyanines

Les phtalocyanines présentent une structure complexe qui comprend un atome métallique central. Les colorants de cette catégorie sont élaborés par la réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique tel que le Cu, Ni, Co, Pt[28].

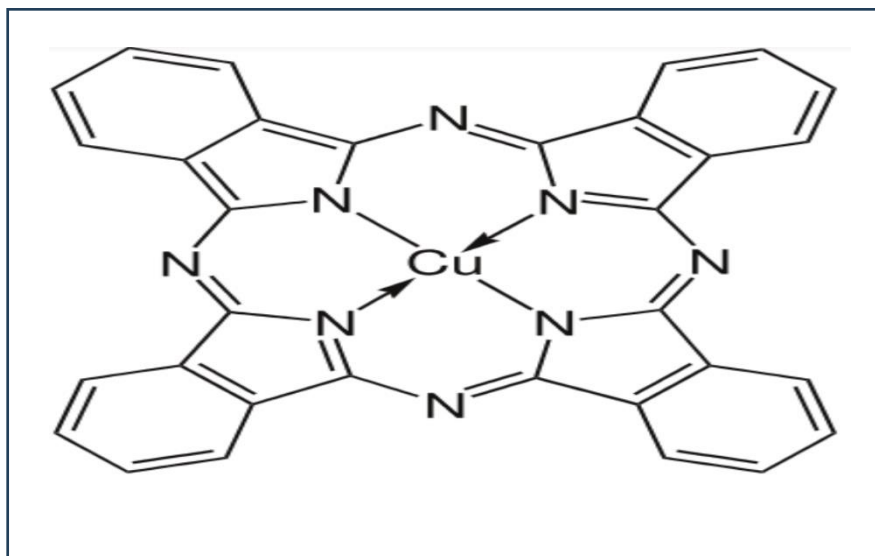


Figure I.2.4 : Structure chimique des phtalocyanines

I.2.3.2. Classification tinctoriale :

Tandis que le fabricant de colorants voit un intérêt dans la classification chimique, le teinturier privilégie une organisation basée sur les domaines d'application. Par conséquent, il est informé sur la capacité du colorant à se dissoudre dans le bain de teinture, son attrait pour différents types de fibres et sur le principe de la fixation. On identifie diverses catégories de teintures, cette fois-ci basées sur les auxochromes [28].

I.2.3.2.1. Colorants cationiques ou basiques

Les colorants basiques sont des sels de composés organiques qui possèdent des groupes aminés $-NH_2$ ou imino $=NH$. Ces colorants, destinés à colorer le cuir et le papier, ont découvert des applications significatives dans le secteur de la coloration des fibres acryliques[29].

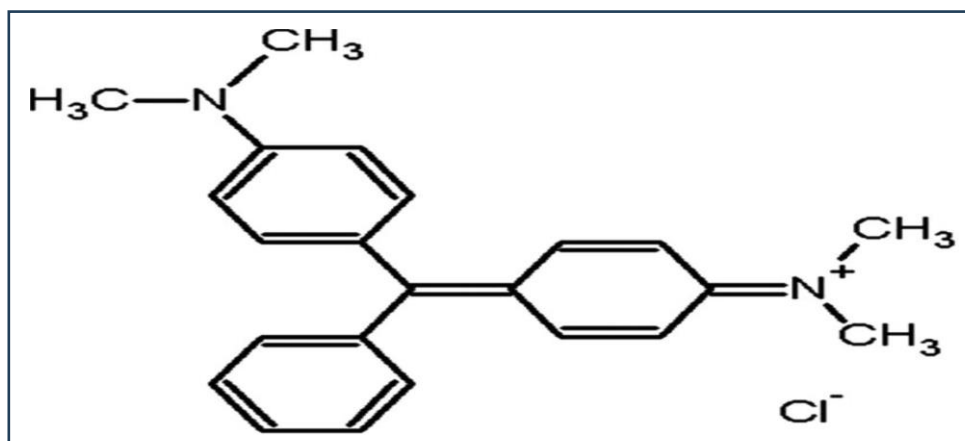


Figure I.2.5 : Structure chimique du colorant (C.I. Basic Green 4).

I.2.3.2.2. Colorants acides ou anioniques :

Les colorants acides sont des molécules organiques comportant des groupes sulfonates $NaSO_3^-$ ou carboxylates $NaOOC^-$. Ils colorent la laine et la soie, produisant des teintes vives et durables. L'opération se fait à une température de $100^\circ C$ à partir de solutions de nature acide [29].

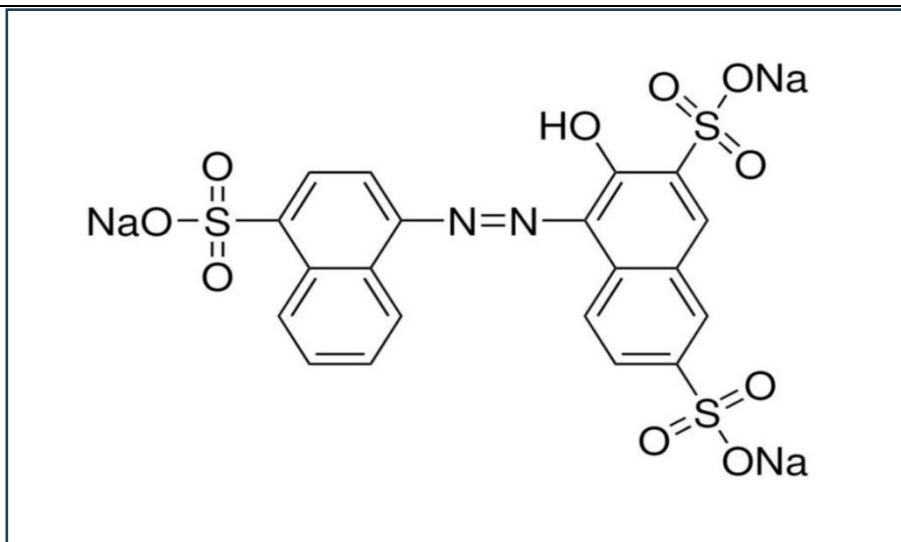


Figure I.2.6 : Structure chimique du colorant (C. I. AcidRed 27)

I.2.3.2.3. Colorants à complexe métallique :

Les colorants à complexe métallique sont des composés organiques qui possèdent des groupes assez proches pour établir des complexes par chélation avec des sels de chrome, cobalt, calcium, étain ou aluminium. On appelle ces sels des mordants. Un mordant est donc une substance chimique, généralement un sel métallique ou un acide, utilisée pour traiter la fibre destinée à être teintée avant le processus de teinture. Lors du processus de teinture, un complexe insoluble se crée à l'intérieur des pores de la fibre, ce qui favorise la fixation du colorant sur celle-ci [29].

I.2.3.2.4. Colorants réactifs :

Les colorants réactifs, récemment identifiés, offrent la possibilité de créer des liaisons covalentes avec les fibres, ce qui garantit la robustesse des teintures appliquées. Ces composés contiennent des atomes instables dans leurs molécules, dont l'évasion facilite la formation de liaisons covalentes avec les groupes présents dans les fibres, comme les OH de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides [29].

I.2.4. Application des colorants

Les colorants ont de multiples usages dans divers secteurs, en voici quelques-uns qui sont fondamentaux :

- Pigments (secteur des plastiques) ;
- Encre et papier (secteur de l'impression) ;
- Colorants pour l'industrie alimentaire (secteur agroalimentaire) ;

- Pigments pour peintures, matériaux de construction et céramiques (secteur du bâtiment) ;
- Teintures pour cheveux (secteur cosmétique) ;
- Colorants et conservateurs (secteur pharmaceutique) ;
- Pétrole et lubrifiants (secteur automobile, etc....) ;
- Des teintures textiles destinées à l'habillement, à la décoration, au bâtiment, aux transports, ainsi qu'aux applications médicales, etc. [30].

I.2.5. Toxicité des colorants

L'usage de colorants peut avoir des conséquences néfastes, tant pour l'environnement que pour la santé humaine.

I.2.5.1. Les dangers évidents :

❖ Eutrophisation

L'accroissement de la concentration en nitrates et phosphates dans les environnements aquatiques entraîne l'eutrophisation de ces derniers. L'action des microorganismes sur les colorants entraîne leur décomposition en nitrates et phosphates dans l'environnement naturel. Une surabondance de ces ions minéraux peut nuire à la faune aquatique et affecter la production d'eau potable. L'absorption de ces éléments par les végétaux aquatiques favorise leur développement incontrôlé et entraîne une diminution de la teneur en oxygène due à l'inhibition de la photosynthèse dans les couches les plus profondes des rivières et des eaux stagnantes [31].

❖ Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes des quantités de matières organiques sont introduites dans l'environnement aqueux par des déversements occasionnels, les mécanismes naturels de régulation ne sont plus en mesure de compenser la consommation d'oxygène par les bactéries. Selon Manahan, la consommation de l'oxygène présent dans un litre d'eau peut être suffisante si 7 à 8 mg de matière organique sont dégradés par des micro-organismes [32].

❖ Couleur, turbidité et odeur

L'amasement de substances organiques dans les rivières provoque l'émergence de goûts désagréables, une multiplication bactérienne, des effluves nauséabonds et des teintes inhabituelles. Selon Willmott et al. L'œil humain est capable de déceler une coloration à partir de 5.10^{-6} g/L. Au-delà de leur caractère peu attrayant, les colorants ont le pouvoir

d'entraver la transmission de la lumière dans l'eau, ce qui empêche la photosynthèse des plantes aquatiques [33].

I.2.5.2. Les risques sur le long terme

Persistence On ne peut pas épurer les colorants organiques synthétiques par des dégradations biologiques naturelles [34]. Cette persistance est étroitement liée à leur réactivité chimique.

- ❖ Les composés insaturés sont moins durables que les saturés ;
- ❖ Les alcananes ont une moindre durabilité que les aromatiques ;
- ❖ La durabilité des aromatiques s'accroît avec le nombre de substituants ;

Les remplaçants halogènes prolongent la durabilité des teintures plus que les groupes alkyles.

❖ Bioaccumulation :

Si une entité ne possède pas de procédures particulières, soit pour prévenir la concentration d'une substance, soit pour son élimination après absorption, alors cette substance s'accumule. Les espèces situées au sommet de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, sont exposées à des concentrations de substances toxiques qui peuvent atteindre jusqu'à mille fois les niveaux initiaux présents dans l'eau [35].

❖ Cancer :

Bien que la majorité des colorants ne soient pas directement toxiques, une part importante de leurs métabolites l'est [36]. L'apparition de leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes se produit suite à la décomposition de la molécule originale en sous-produits d'oxydation : Substance cancérigène pour les azoïques [37], dérivé leuco pour les triphénylméthanes.

❖ Sous-produits de chloration (spc) :

Le chlore, qui est utilisé pour éliminer les agents pathogènes, réagit avec les substances organiques pour produire des trihalométhanes (THM) [38] pouvant atteindre plusieurs dizaines de mg/L. Les SPC sont à l'origine du développement du cancer hépatique, pulmonaire, rénal et cutané chez l'homme [39,40].

I.2.6. Colorant étudié :

I.2.6.1. Vert malachite

I.2.6.1.1. Définition

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

Le vert de malachite (également appelé vert d'aniline ou vert de diamant B) est surtout reconnu pour ses propriétés de teinture bleu-vert. Ce produit est proposé dans un récipient en verre de 25g, présenté sous forme solide et ayant une masse molaire de 927,02 g/mol. [41].



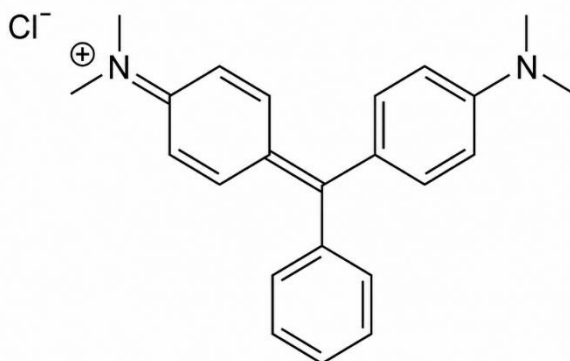
Figure I.2.7 : Le vert de malachite.

I.2.6.1.2. Utilisation

Le vert malachite est un composé organique utilisé comme pigment pour divers matériaux tels que la soie, le cuir, la laine, le jute, le coton et le papier. Il a aussi des applications en tant que colorant alimentaire, additif, désinfectant médical et vermifuge. Son utilisation comme agent antimicrobien dans l'aquaculture suscite néanmoins des controverses en raison des dangers potentiels qu'il pose aux consommateurs de poisson traité [42]

I.2.6.1.3. Structure et propriétés

Le vert malachite est catégorisé comme un colorant triphénylméthane dans le secteur des teintures et est aussi employé dans l'industrie des pigments. Le tableau ci-après synthétise diverses propriétés physicochimiques du colorant vert malachite [43].



Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

Figure I.2.8 : Structure chimique du vert malachite.

Tableau I.2.2 : Caractéristiques physico-chimique du vert de malachite

Formule brute		Propriétés physiques	
Nom	C ₅₀ H ₅₂ N ₄ O ₈ , C ₂ H ₂ O ₄	Masse molaire	929 g/mol
Numéro CAS	[2437-29-8]	pKa	6,9
Apparence	Cristaux verts foncés	Solubilité	110 g/L H ₂ O (24 °C forme oxalate)

I.2.6.1.4. Toxicité

Actuellement, le vert malachite est un composé fortement controversé à cause des dangers qu'il peut poser aux consommateurs de poisson traité, notamment ses impacts sur le système immunitaire et reproducteur, ainsi que ses caractéristiques génotoxiques et cancérigènes. Malgré l'interdiction de ce pigment dans plusieurs nations et son absence d'approbation par la Food and Drug Administration des États-Unis, il continue d'être employé dans certains endroits en raison de sa rentabilité, de sa disponibilité immédiate et de son efficacité. De nombreuses études se concentrent sur ses impacts biologiques qu'il a sur divers animaux et sur l'homme [42].

I.2.6.2. Cristal violet

I.2.6.2.1. Définition

Le cristal violet appartient à une catégorie de composés organiques connue sous le nom de triphénylméthanes, et sont principalement employés comme colorants pour les textiles et dans l'industrie de la peinture [44].

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux



Figure I.2.9 : Cristal violet.

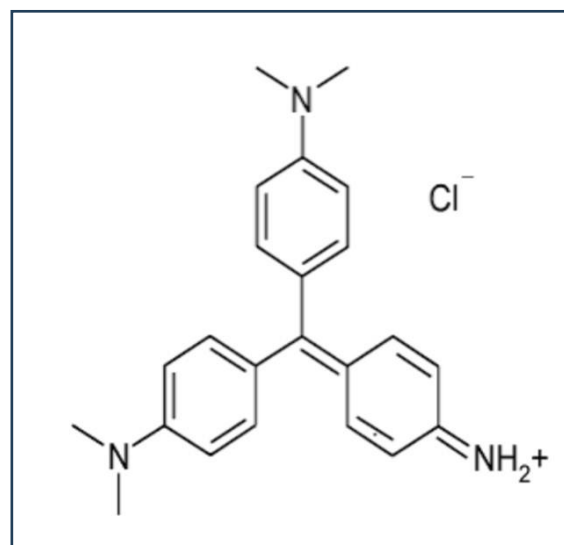


Figure I.2.10 : Structure chimique du cristal violet

Tableau I.2.3 : Présente ses caractéristiques physico-chimiques.

Formule brut	C25H30ClN
Synonyme	Basic violet 3 chlorure de méthylrosaniline
Masse moléculaire (g/mol)	407 ,97
Etat physique	Poudre
Couleur	Vert foncé
Solubilité dans l'eau (g/L à 25°C)	4
Odeur	Inodor
Point de fusion (°C)	205
pH	2,0
Inflammabilité , explosibilité	Peut s'enflammer ou exploser si ses poudres ou poussières sont mélangées à l'air

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

I.2.6.2.2. Caractéristiques Acido-Basiques

La molécule de violet cristal peut se présenter sous deux états, à savoir ionisé ou non ionisé, en fonction du pH de l'environnement [44].

I.2.6.2.3. Application de cristal violet

Le cristal violet possède des propriétés antifongiques, antimycosiques et antiseptiques dans notre organisme. Il est aussi employé comme remède pour les troubles cutanés et de santé bucco-dentaire.

- ❖ Gestion des aphtes ;
- ❖ Gestion des blessures ;
- ❖ Gestion des brûlures ;
- ❖ Coloration des cheveux ;
- ❖ Gestion des situations signalées ;[44].

I.2.6.2.4. Toxicité du cristal violet

- ❖ Toxicité aigüe ;
- ❖ Toxicité reproductive ;
- ❖ Irritation/corrosion cutanée ;
- ❖ Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition unique ;
- ❖ Lésions oculaires sévères/irritation oculaire ;
- ❖ Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition répétée ;
- ❖ Sensibilisation respiratoire ou cutanée ;
- ❖ Mutagénie sur les cellules germinales ;
- ❖ Cancérogénicité ;
- ❖ Risque d'aspiration ;[44]

I.2.7. Procédés de traitement de l'eau

Des procédés de traitement de l'eau ont été développés afin d'éliminer les différents polluants présents dans l'eau, parmi ces procédés, nous citons :

I.2.7.1. Traitement physique

I.2.7.1.1. Procédés membranaires (Traitement matériel)

Méthodes basées sur des membranes Une membrane semi-perméable ou permselective, celle-ci est généralement solide, mais elle peut également se présenter sous forme liquide ou gazeuse. Le transfert sélectif peut être déclenché par diverses forces liées à

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

une variation d'un ou plusieurs paramètres intensifs d'énergie entre les deux milieux séparés par la membrane : différence de potentiel chimique, potentiel électrique, température ou pression [45].

a) Osmose inverse :

L'osmose inverse se sert de membranes denses qui permettent le passage de l'eau tout en bloquant tous les sels. Cette méthode est employée pour :

- Le dessalement de l'eau de mer ;
- Le dessalement de l'eau saumâtre ;
- La fabrication d'eau ultra pure ;
- La création d'eau pour des processus spécifiques... ;[45].

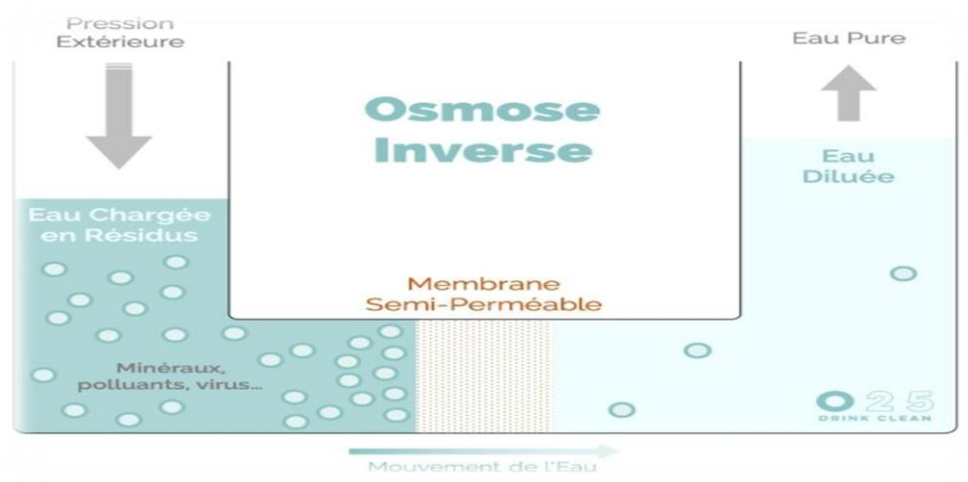


Figure I.2.11 : Phénomène d'osmose inverse

b) Nano filtration :

Cette méthode se positionne entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la distinction de composants dont la taille en solution est proche du nanomètre (c'est-à-dire 10 Å), d'où son appellation. On recourt fréquemment à cette méthode pour le ramollissement des eaux [45].

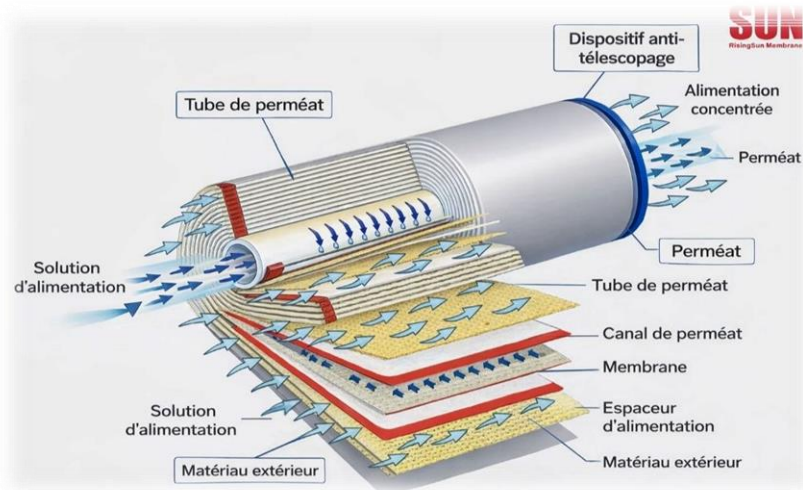


Figure I.2.12 : structure d'un module membranaire de nanofiltration et circulation des flux d'alimentation et de perméat.

C) Ultrafiltration :

L'ultrafiltration fait appel à des membranes microporeuses ayant des pores dont les diamètres varient de 1 à 100 nm. Ces membranes permettent le passage de petites molécules (eau, sels) tout en bloquant les molécules à haute masse molaire (polymères, protéines, colloïdes) [46].

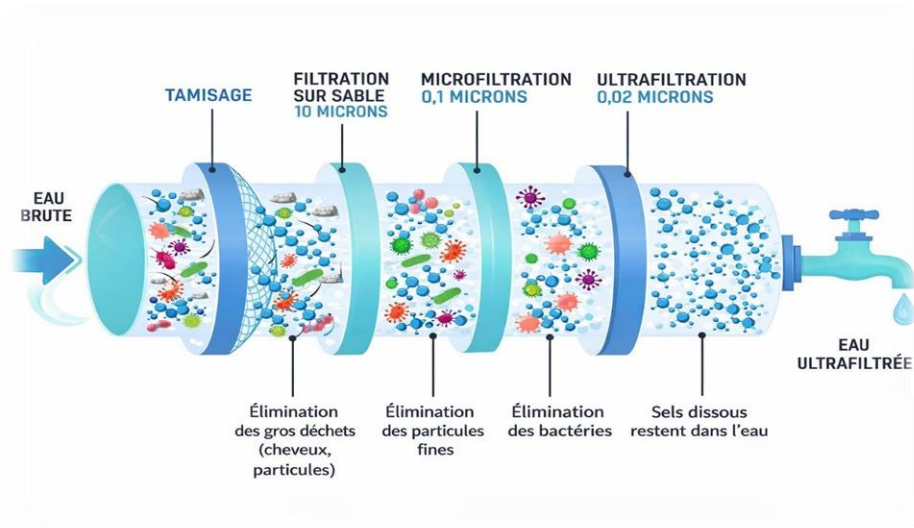


Figure I.2.13 : principe de fonctionnement de l'ultrafiltration dans le traitement des eaux.

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

I.2.7.1.2. Procédés d'adsorption

Est un processus qui se traduit par l'accumulation d'une substance à l'interface de deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Dans ce processus, les forces d'attraction moléculaires, qui diffèrent par leur nature et leur intensité, sont à l'origine de la cohésion des phases condensées (qu'elles soient liquides ou solides) [47]. On désignera par adsorbant la phase qui attire les composants de l'autre phase, et les molécules ainsi adsorbées seront qualifiées d'adsorbat. Si les conditions d'énergie ou de mouvement autorisent la fixation de la molécule sur la surface de l'adsorbant, alors une adsorption se produira [48].

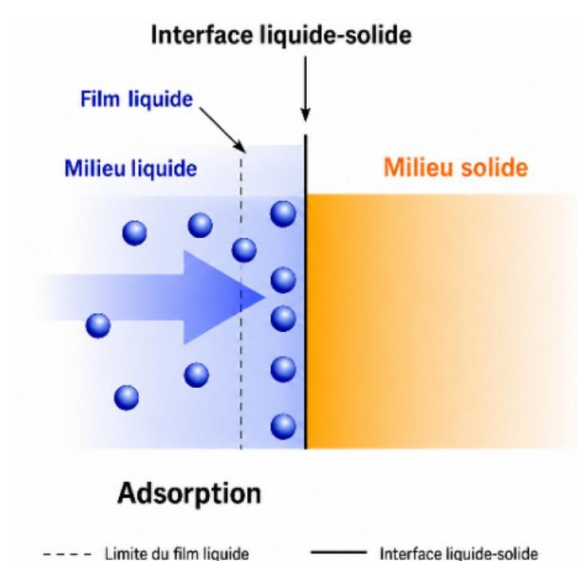


Figure I.2.14 : Schéma représente le phénomène d'adsorption

I.2.7.2. Traitement chimique

Des avancées récentes ont été accomplies dans la gestion des eaux pour l'oxydation des composés organiques. L'acronyme POA fait référence à une série de techniques d'oxydation avancées, qui se distinguent par l'emploi fréquent de radicaux OH° pour éliminer des composés organiques complexes et non biodégradables. Cette technologie propose une méthode validée qui favorise la minéralisation des composés organiques dans un environnement aqueux [49]. On distingue plusieurs sortes de POA :

- Méthode Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$) ;
- Méthode de proxonation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) ;

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

- Photo catalyse à l'état hétérogène ($h\nu/\text{TiO}_2$) ;
- Sono lyse et radiolyse ;

I.2.7.3. Traitement thermique

La décomposition des molécules organiques en CO_2 , H_2O et halogènes par incinération, reposant sur l'application de températures élevées, est ce que l'on appelle le traitement thermique. Ces processus entraînent une forte consommation d'énergie et doivent donc être restreints à la gestion des effluents hautement concentrés, dont l'incinération compense davantage l'énergie de vaporisation de l'eau [49].

I.2.7.4. Traitement biologique

On utilise des procédés biologiques pour le traitement secondaire de l'eau, dans le but d'éliminer les composés carbonés présents sous forme insoluble. On considère que les composés organiques nuisent à l'environnement en raison de leur décomposition qui consomme l'oxygène dissous dans l'eau, essentiel à la vie des animaux aquatiques. Les procédés biologiques visent à supprimer la pollution organique soluble à l'aide de micro-organismes, en particulier des bactéries [50].



Figure I.2.15 : station de traitement biologique des eaux usées.

I.2.8. Conclusion

Au terme de ce chapitre, une synthèse bibliographique a été présentée sur les colorants organiques synthétiques, largement utilisés dans diverses activités industrielles. Leur

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

rejet dans les milieux aquatiques constitue une source importante de pollution en raison de leur persistance et de leurs effets néfastes sur l'environnement. Cette étude a également mis en évidence l'intérêt de l'adsorption comme méthode efficace pour l'élimination des composés organiques dissous dans l'eau, ce qui justifie son choix dans le cadre de ce travail.

I.3.L'adsorption

I.3.1. Introduction

Kayser a introduit le terme adsorption en 1881 afin de distinguer la condensation des gaz à la surface, qui représente une absorption du gaz [51].

Ce processus se base sur l'interaction entre les molécules à supprimer et le matériau solide où ces substances se fixent. Donc, un lien plus ou moins fort se forme et dépend de la nature du composé et du solide impliqué [51].

La méthode d'adsorption est couramment employée pour la séparation et la purification dans divers secteurs tels que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, ainsi que pour des applications environnementales et pharmaceutiques [52].

L'adsorption entraîne principalement une variation de concentration à l'interface de deux phases qui ne se mélangent pas. Il ne faut pas confondre ce phénomène de surface avec l'absorption, qui est un phénomène de profondeur.

I.3.2. Définition

L'adsorption est un processus de surface durant lequel des molécules d'un fluide (qu'il soit gazeux ou liquide), dénommé adsorbat, s'accrochent à une surface solide connue sous le nom d'adsorbant. C'est un processus physico-chimique qui se manifeste notamment par une variation de concentration à l'interface de deux phases non miscibles [53]. L'adsorption peut également être décrite comme le processus de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface géométrique d'un solide, ainsi que sur sa surface interne développée en raison de sa porosité. C'est un processus qui peut être inversé. L'appelée désorption, qui est le processus réversible opposé, est fortement dépendante du mécanisme d'adsorption [54].

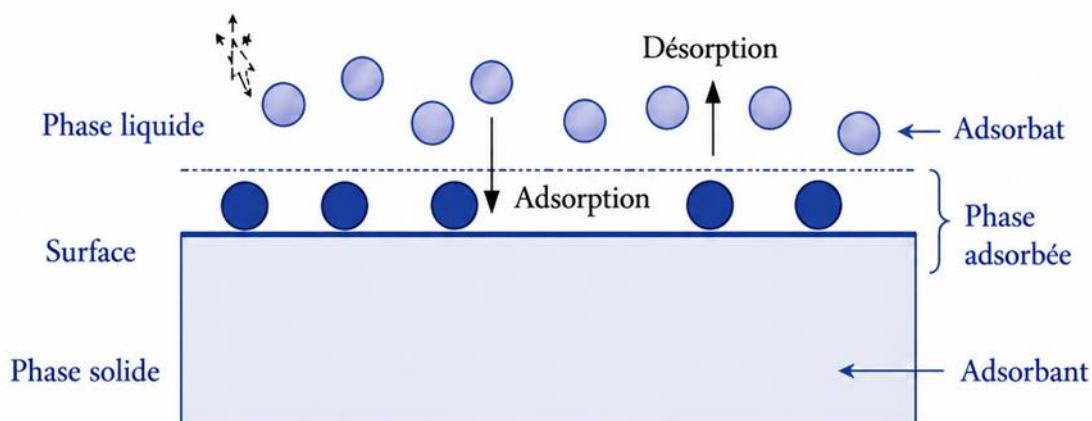


Figure I.3.1 : Phénomène d'adsorption [55]

I.3.3. Types d'adsorption

En fonction des énergies en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, les forces à l'origine du processus d'adsorption peuvent être physiques ou chimiques. Cela donne lieu à deux catégories d'adsorption : la « physisorption », qui est une adsorption physique, et la « chimisorption », qui est une adsorption chimique [55]. Il peut s'avérer parfois ardu de déterminer quel type d'adsorption domine dans un contexte spécifique. Il se peut que ce soit une combinaison de chimisorption et de physisorption [56].

I.3.3.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique a lieu à des températures faibles. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs strates (multicouches), présentant souvent des chaleurs d'adsorption inférieures à 40 kcal/mol. Les forces électrostatiques de type dipôles, la liaison hydrogène ou Van der Waals (la liaison physique étant plus faible) assurent les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant). La physisorption se déroule rapidement et de manière réversible. Habituellement restreint par les processus de diffusion, dans le contexte d'une telle adsorption, la durée de conservation de la substance adsorbée est brève [57].

I.3.3.2. Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption fait référence à une interaction de nature chimique. Les énergies de liaison impliquées sont généralement supérieures à 40 kJ/mol. Il s'agit d'un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et la chaleur qu'il dégage, peut être comparé à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Des liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) se forment entre l'adsorbat et certains emplacements spécifiques de la surface. Ainsi, la présence de fonctions de surface est requise pour ces interactions. Ce processus est plus graduel et particulièrement sensible à la chaleur, il requiert une température supérieure pour la désorption des gaz comparativement à l'adsorption physique. Plus l'équilibre est atteint rapidement lorsque la température est basse, il convient de préciser que la physisorption est généralement le premier pas vers la chimisorption, et qu'une énergie d'activation (comme par exemple thermique) permet de surmonter la barrière énergétique pour établir une liaison covalente entre la surface et l'adsorbat. Il s'agit du phénomène d'adsorption chimique ou d'adsorption activée. L'adsorption a lieu jusqu'à ce qu'un équilibre soit instauré entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est influencé par la température, la pression et les forces d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant [58]. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est prolongé et seule la première couche fixée à la surface adsorbant est chimiquement absorbée. Si elles existent, les couches additionnelles sont soutenues par physisorption [59].

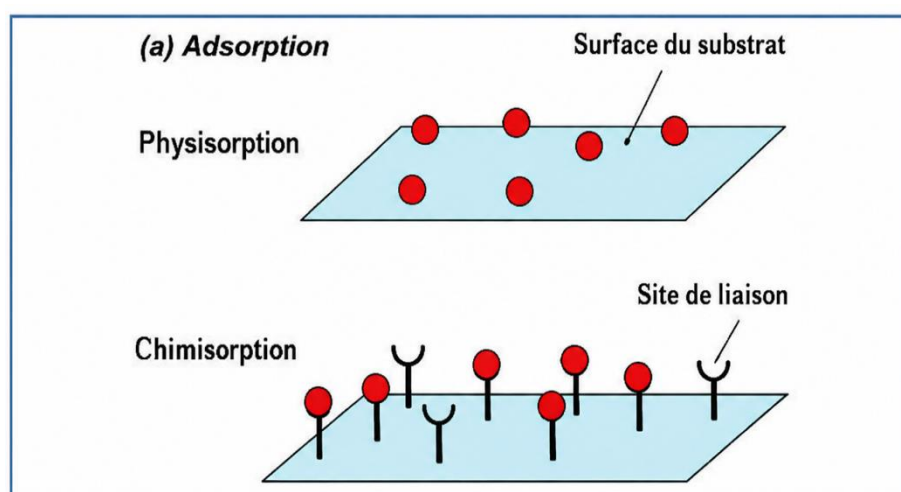


Figure I.3.2 : Phénomène d'adsorption chimique et physique [59]

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

Tableau I.3.1 : Tableau comparatif entre la physisorption et la chimisorption [59]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Forces de Van Der-Waals	Liaison chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide et pratiquement indépendante de la température	Très lente
Formation des couches	Formation de monocouche ou multicouche	Formation d'une monocouche seulement
Energie d'activation	Aucune énergie d'activation appréciable n'est mise en jeu	Energie d'activation peut être mise en jeu dans le procédé
Chaleur d'adsorption	Exothermique 1 à 10 Kcal /mol	Exothermique 15 à 25 Kcal/mol
Température du processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat

Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible

I.3.4. Mécanismes d'adsorption

Le processus d'adsorption peut être divisé en différentes phases :

- 1. étape (la diffusion externe) : le passage des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide associée à la particule solide (par diffusion et par convection).
- 2. étape : (la diffusion interne) : le mouvement du soluté à travers la pellicule liquide jusqu'à la surface externe de l'adsorbant.
- 3. étape : consiste à diffuser l'adsorbat à l'intérieur de la particule d'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration.
- 4. étape : l'adsorption à l'intérieur d'un micropore.[60]

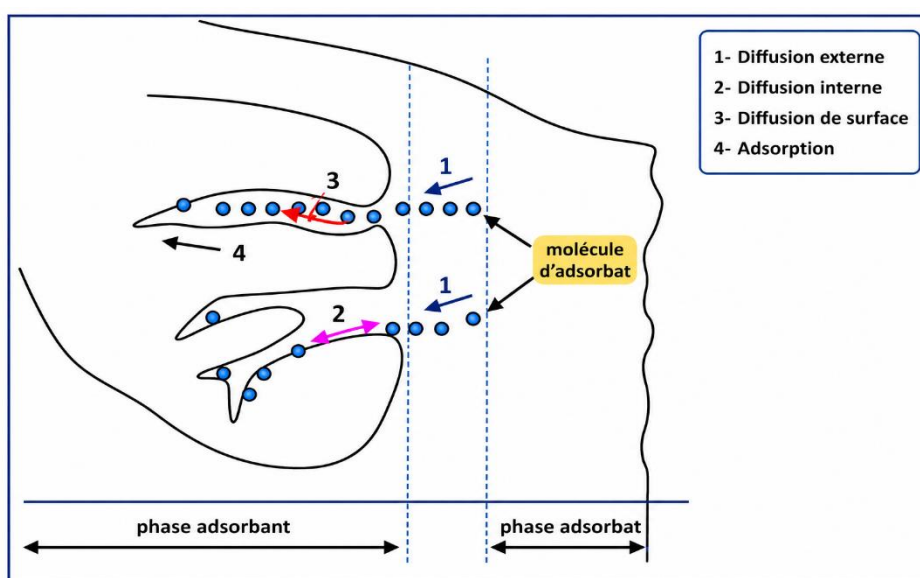


Figure I.3.3 : Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain

I.3.5. Facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants :

I.3.5.1. Structure de l'adsorbant :

Configuration de l'adsorbant La fixation des divers composés organiques et inorganiques dépend fortement de la composition et de la configuration des adsorbants. Les principales caractéristiques qui influencent l'attraction d'un adsorbant pour le soluté comprennent la dimension des particules, la surface spécifique et la porosité [61].

I.3.5.2. Influence de l'adsorbat :

Les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat sont cruciales et ont un rôle majeur lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. L'un des principaux facteurs influençant la rétention des adsorbats est la structure moléculaire. Plus une structure moléculaire est grande, plus il est ardu pour certaines phases solides de la retenir. De plus, l'adsorption des solutés est influencée par la composition de la solution, car la présence simultanée de plusieurs espèces crée une compétition pour les sites d'adsorption, en particulier pour celles ayant une structure semblable [62].

I.3.5.3. Influence de pH :

Le pH est un facteur dominant qui influence significativement les propriétés de l'adsorption. Cela a un impact direct sur l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. On étudie fréquemment son impact sur la rétention des contaminants. Généralement, les résultats optimaux sont obtenus à des pH réduits [62].

I.3.5.4. Influence de la température :

L'adsorption est un processus intégral découlant de diverses opérations à l'interface entre le solide et le liquide. Elle peut être exothermique ou endothermique. Elle est donc influencée par la température. Par conséquent, une hausse de température stimule les processus de chimisorption, tandis qu'une baisse favorise l'adsorption physique [62].

I.3.5.5. Polarité :

Un soluté Polaire présentera une affinité plus forte pour un solvant ou un adsorbant ayant la polarité la plus élevée. L'adsorption des composés organiques ayant une faible solubilité dans l'eau (tels que les hydrocarbures, les dérivés chlorés, les phénols et d'autres dérivés benzéniques) sur des adsorbants hydrophobes (comme le charbon actif et les polymères poreux) est significative. Toutefois, elle est négligeable avec les adsorbants polaires fortement hydrophiles (gel de silice, alumine ...,) [63].

I.3.6. Isothermes d'adsorption

I.3.6.1. Classification d'isothermes d'adsorption

I.3.6.1.1. Classification d'isothermes d'adsorption en phase liquide.

Gilles et ses collaborateurs ont proposé des modèles d'adsorption, dont quatre variantes spécifiques sont désormais considérées comme les quatre formes principales d'isothermes couramment observées [64]. La classification de ces isothermes repose sur leur forme et leur pente initiale [65]. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives concernant les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus significatives comprennent [66] :

- ❖ La forme de l'isotherme ;
- ❖ La présence de plateaux sur les isothermes ;
- ❖ Le genre d'adsorption (monomoléculaire ou polymoléculaire) ;
- ❖ L'agencement des molécules adsorbées.

Les quatre catégories principales sont dénommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (Constante Partielle).

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

Cette classification est présentée dans la figure I.3.4.

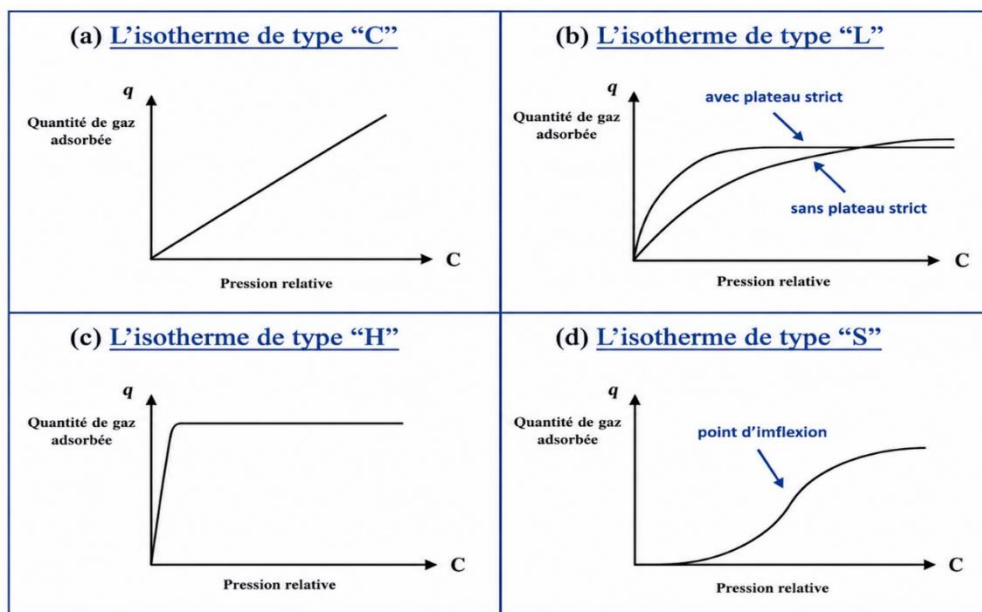


Figure I.3.4: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al en phase liquide [64]

➤ Isothermes de type C :

Les graphes se présentent sous la forme de droites avec l'origine à zéro. Cela implique que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et celle adsorbée est identique, quel que soit le niveau de concentration. On se réfère à ce rapport sous le nom de coefficient de distribution K_d (L.kg). [64].

➤ Isothermes de type L :

Le modèle « standard » de Langmuir suggère une adsorption en surface des molécules bifonctionnelles. Lorsque la concentration du soluté s'accroît, le rapport entre la concentration en solution aqueuse et adsorbée décroît, donnant ainsi naissance à une courbe concave qui indique une saturation progressive de l'adsorbant [63].

➤ Isothermes de type H :

Il s'agit d'une variante spécifique de l'isotherme de type L. Ce cas se distingue des autres car le soluté peut parfois démontrer une telle affinité pour le solide que la pente initiale ne peut être différenciée de l'infini [64].

➤ Isothermes de style S :

La courbe adopte une forme sigmoïde et comporte un point de flexion. Ce genre d'isotherme découle invariablement de deux mécanismes opposés au minimum. Les composés organiques non polaires constituent un exemple typique ; leur affinité avec les argiles est

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

faible, cependant une fois que la surface de l'argile est recouverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées de manière plus aisée. Ce processus est connu sous le nom d'adsorption coopérative [64].

I.3.6.1.2. Classification d'isothermes d'adsorption en phase gazeuse

Selon la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), on distingue six catégories d'isothermes d'adsorption. La figure (figure I.3.5) illustre les variations de la quantité adsorbée en lien avec la pression pour divers types d'isothermes, selon la classification suivante [67]

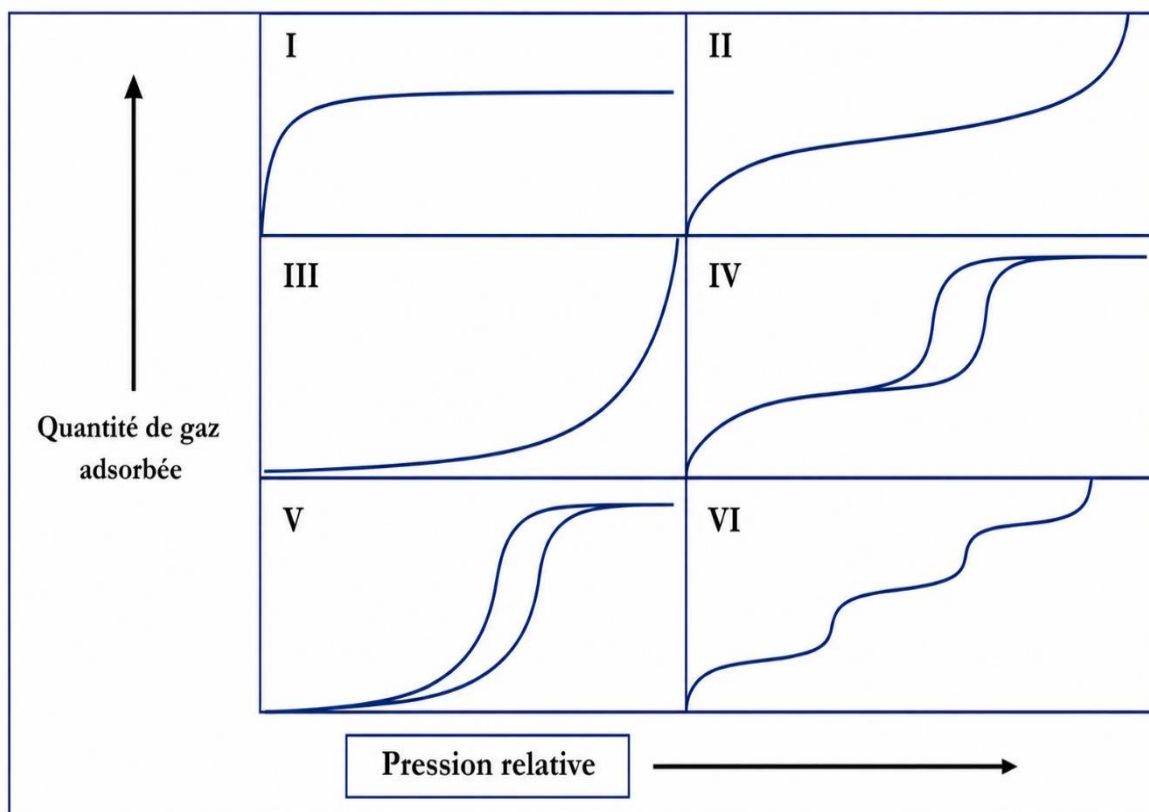


Figure I.3.5: Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC [67]

➤ Isothermes de type I :

Se réfère à une isotherme de type Langmuir, signifiant une adsorption en monocouche (Il s'agit essentiellement d'une adsorption monomoléculaire) [68]. Ou qui fait référence au remplissage de micropores jusqu'à saturation lorsque le volume

disponible est entièrement occupé. Ce genre de courbes isothermes est typique de l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes [69].

➤ Isothermes de type II :

Démontre le processus d'adsorption de type BET ou multicouches. On observe cette configuration lorsque le solide est non poreux ou macroporeux (> 50 nm), et que la couche adsorbée se renforce progressivement à mesure que la pression d'équilibre se rapproche de la tension de vapeur saturante. Initialement, l'adsorption se produit en une seule couche, puis en plusieurs couches [68].

➤ Isothermes de type III :

Ce genre est concave par rapport à l'axe p/p_s (pression relative) et n'est pas favorable [70]. Elles démontrent une adsorption minimale à faible pression due à un mauvais contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cela peut s'expliquer non seulement par une attraction faible entre l'adsorbat et l'adsorbant, mais également par des attractions intenses entre les molécules adsorbées. Dans ce scénario, la condensation se produit à sa pression de saturation, tandis que l'adsorption sur la surface reste encore restreinte. Cela s'applique notamment à l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes, comme le graphite [71].

➤ Isothermes de type IV :

L'isotherme de type IV se distingue par une hystérésis qui se manifeste lorsque les pressions d'équilibre diffèrent entre l'adsorption et la désorption. Cette courbe est dérivée lorsque l'adsorbant renferme des pores de faible diamètre, connus sous le nom de mésopores [71].

Dans ce scénario, une condensation capillaire de l'adsorbat peut s'ajouter à l'adsorption elle-même. L'apparition de deux étages peut découler de la constitution de deux strates consécutives d'adsorbat sur la surface du solide lorsque les interactions qui se produisent entre les molécules et la surface sont plus puissantes que celles ayant lieu entre les molécules [72].

➤ Isothermes de type V :

Les isothermes de type V sont peu fréquents ; ils partagent avec l'isotherme de type III le fait que l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est minime, mais ils se caractérisent par un certain adsorbant poreux [73].

Il est illustré un processus d'adsorption multicouche accompagné de condensation capillaire dans les pores de l'adsorbant, ce qui suggère la présence d'une hystérèse durant la désorption [74].

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

➤ Isothermes de type VI :

Obtient des surfaces uniformes qui ne sont pas poreuses. Elle interprète la formation progressive de couches [73]

I.3.6.2. Modélisation des isothermes d'équilibre

L'analyse des isothermes d'adsorption peut contribuer à décrire les interactions entre les substances adsorbantes et celles qui sont adsorbées. Pour y parvenir, plusieurs modèles mathématiques ont été élaborés pour illustrer ces isothermes. On fait principalement appel aux modèles d'adsorption suivants : les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (D-R). Ces modèles parviennent généralement à illustrer précisément les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse [54].

I.3.6.2.1. Modèle de Langmuir

Les premières théories essentielles sur l'adsorption en phase solide et gazeuse ont été suggérées par Langmuir en 1916 et 1918, respectivement [67].

Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses qui sont [75] :

- La surface d'adsorption est homogène ;
- Tous les emplacements sont identiques et chaque emplacement ne peut accueillir qu'une seule molécule adsorbée ;
- Il n'existe aucune interaction entre les molécules adsorbées ;
- Les molécules adsorbées créent une seule couche et la réaction d'adsorption est réversible.

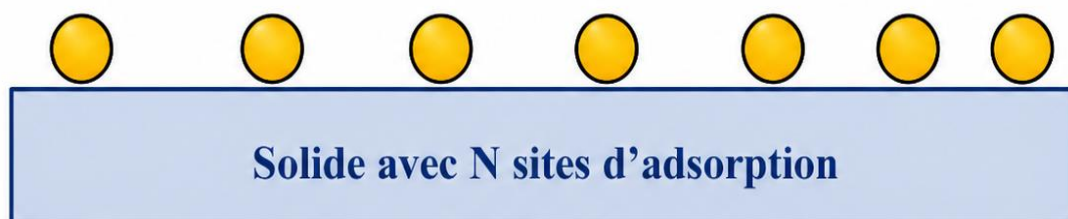


Figure I.3.6: Modèle d'adsorption en monocouche [76]

Dans l'adsorption en milieu aqueux, l'équation de Langmuir s'exprime [77] :

$$q_e = q_{max} \cdot K_L \cdot \frac{C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (I.3.1)$$

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

Avec :

C_e : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg /l).

q_e : quantité du soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg /g).

q_{max}: capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg /g).

K_l : la constante d'équilibre d'adsorption (K_L dépendant de la température) dite constante de Langmuir en (l /mg).

La linéarisation de l'équation (I.3.2) conduit aux deux équations suivantes [78] : ✓ La première version de Langmuir :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_l \cdot C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (I.3.2)$$

En traçant 1/q_e en fonction de 1/C_e, on obtient une droite de pente 1/ (q_{max} · K_l) et d'ordonnée à l'origine 1/q_{max}.

✓ La seconde version de Langmuir :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_l} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (I.3.3)$$

En traçant C_e/q_e en fonction de C_e, on obtient une droite de pente 1/q_{max} et d'ordonnée à l'origine 1/ (q_{max} · K_l).

I.3.6.2.2. Modèle Freundlich

On rencontre le plus souvent les isothermes de type « L » ou de type « H ». Selon Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909), le premier modèle est empirique et repose sur la relation entre la quantité adsorbée q_e et la concentration du soluté C_e dans la solution aqueuse [66].

Ce modèle se fonde sur les présuppositions suivantes [54] [67] :

- Le processus d'adsorption commence par une phase en monocouche avant de passer à une phase en multicouche ;
- Il est présumé que la surface de l'adsorbant présente une hétérogénéité ;
- La répartition énergétique des sites d'adsorption sur la surface n'est pas uniforme ;
- L'interaction entre les molécules adsorbées est envisageable.

La forme non linéaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (I.3.4)$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorption en (mg/g).

C_e : Concentration à équilibre du soluté en (mg/L).

K_f : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption en (Lg^{-1}).

$1/n$: Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich peut être écrite comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I.3.5)$$

Le tracé du graphe de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, donne une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

Un K_f élevé indique un fort pouvoir d'adsorption de la phase solide. Lorsqu'une valeur de $1/n$ inférieure à 1 est observée, cela signifie que l'adsorption est bénéfique, tandis qu'une valeur supérieure à 1 indique une adsorption défavorable [79]

I.3.6.2.3. Modèle de BET

Brunauer, Emmett et Teller ont élargi la théorie cinétique de Langmuir pour l'adsorption en plusieurs couches en 1938. On appelle cela la théorie du BET. Cette théorie repose sur les hypothèses fondamentales suivantes [80] :

- Le premier niveau d'adsorption suit le modèle de Langmuir. Donc, ce sont des sites énergétiquement identiques sans interactions latérales entre les molécules adsorbées ;
- C'est une adsorption physique donc régie par les forces de van der Waals ;
- Les molécules adsorbées formant une certaine couche représentent des sites d'adsorption pour les molécules de la couche suivante ;

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

• Lorsque la pression de vapeur (P) correspond à la pression de vapeur saturante (P0), l'adsorbat se condense sur la surface du solide, c'est-à-dire que le nombre de couches devient infini.

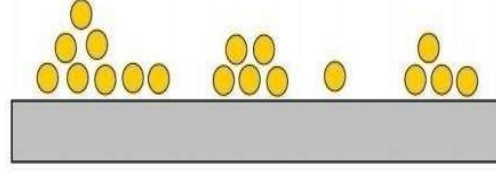


Figure I.3.7 : Modèle d'adsorption en multicouches [80]

Dans l'adsorption en milieu aqueux, l'équation de BET s'exprime [81] :

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_B \cdot C_e}{(C_s - C_e) [1 + (K_B - 1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right)]} \quad (\text{I.3.6})$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorption en (mg/g).

q_m : quantité d'adsorption d'un monocouche en (mg/g).

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

C_s : Concentration du soluté en saturation en (mg/L).

K_B : constante de BET.

La forme linéaire de l'équation de BET peut être écrite comme suit [82] :

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{q_m \cdot K_B} + \frac{K_B - 1}{q_m \cdot K_B} \cdot \frac{C_e}{C_s} \quad (\text{I.3.7})$$

En traçant $C_e / q_e (C_s - C_e)$ en fonction de C_e / C_s , on obtient une droite de pente $(K_B - 1) / q_m \cdot K_B$ et d'ordonnée à l'origine $1 / (q_m \cdot K_B)$. Dans l'adsorption en milieu gazeuse, la concentration à l'équilibre et à saturation (C_e et C_s) sont remplacée par la pression à l'équilibre et à saturation (P_e et P_s). L'équation (I.8) devient [62] :

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_B \cdot P_e}{(P_s - P_e) \left[1 + (K_B - 1) \left(\frac{P_e}{P_s} \right) \right]} \quad (I.3.8)$$

Avec :

q_e : quantité (volume) d'adsorption en (cm³ /g).

q_m : quantité (volume) maximal d'adsorption en monocouche en (cm³ /g).

P_e et P_s : la pression à l'équilibre et à saturation en (bar).

La forme linéaire de l'équation de BET en milieu gazeuse s'écrit :

$$\frac{P_e}{q_e(P_s - P_e)} = \frac{1}{q_m \cdot K_B} + \frac{K_B - 1}{q_m \cdot K_B} \cdot \frac{P_e}{P_s} \quad (I.3.9)$$

L'emplacement et le domaine de la région linéaire BET sont déterminés par le système examiné et la température d'analyse. En règle générale, elle opère dans la plage de pressions relatives allant de 0,05 à 0,35. On peut déterminer la surface spécifique en utilisant la relation suivante [83] [84].

$$S_{BET} = \frac{q_m \cdot A_m \cdot N}{V_{mol}} \quad (I.3.10)$$

Où :

S_{BET} : Surface spécifique de l'adsorbant en (m² /g).

q_m : Quantité (volume) maximal d'adsorption en monocouche en (cm³ /g).

A_m : Surface occupé par une molécule en (m²).

N : nombre d'Avogadro (6,02.10²³ mol⁻¹).

V_{mol} : volume molaire du gaz (22414 cm³ /mol)

I.3.7. Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat définit la cinétique d'adsorption. L'analyse cinétique des processus d'adsorption fournit des renseignements sur le mécanisme d'adsorption et sur la manière dont les solutés se déplacent de la phase liquide vers la phase solide. Plusieurs modèles cinétiques sont documentés dans la littérature, nous présentons ci-dessous les plus couramment employés pour l'adsorption de solutés en milieu liquide [85].

I.3.7.1. Modèle du pseudo-premier ordre

L'adsorption des molécules d'une phase liquide vers une phase solide peut être perçue comme un processus réversible où l'équilibre est atteint entre la solution et la phase solide. On formule généralement ce modèle de la manière suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (I.3.11)$$

Où:

q_e et **q_t** représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre ;

t : le temps (en min) ;

K₁: la constante de vitesse d'adsorption (en g/mg.min).

Après intégration de l'équation (II.19) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales [85] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_t - K_1 \cdot t \quad (I.3.12)$$

I.3.7.2. Modèle de pseudo-second

Le modèle pseudo deuxième ordre postule que la capacité d'adsorption est en lien direct avec le nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. On formule généralement l'expression de ce modèle de la manière suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (I.3.13)$$

Où:

q_e et **q_t** représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre

t: est le temps (en min).

K₂: est la constante de vitesse d'adsorption (en g/mg.min).

Après intégration de l'équation (II.21) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante [36] :

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

$$\frac{1}{qt} = 1/(K_2 \cdot q_e^2) + \frac{t}{q_e} \quad (I.3.14)$$

I.3.7.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

La forme linéaire du modèle cinétique de diffusion intra-articulaire [85] :

$$q_t = K_d \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (I.3.15)$$

K_d : Constante de la vitesse de la diffusion intra-particulaire (mg/g.min^{1/2}).

C : Constante.

Tableau I.3.2 : Récapitulatif des modèles cinétiques.

Modèles	Equation linéaire	Tracé
Pseudo-premier ordre	$\ln(q_e - qt) = \ln(q_e) - K_1 \cdot t$	$\ln(q_e - qt) = f(t)$
Deuxième ordre	$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$\frac{t}{qt} = f(t)$
Diffusion intra particule	$qt = K_{int} \cdot t^{1/2} + C$	$Qt = f(t^{\frac{1}{2}})$

I.3.8. Étude des paramètres thermodynamiques

La prévision de la spontanéité d'un processus est possible grâce aux paramètres thermodynamiques mettant en évidence la variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG , de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS . En général, le processus d'adsorption est toujours associé à un changement thermique qui peut être de nature exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). L'évaluation de la chaleur ΔH constitue le principal moyen de distinguer la chimisorption de la physisorption. L'équation de Van't Hoff [86] est utilisée pour déterminer les grandeurs thermodynamiques : [86]

$$\ln KD = (\Delta S^0/R) - (\Delta H^0/RT) \quad (I.3.16)$$

Et la relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (I.3.17)$$

Où :

KD : Coefficient de distribution (L/g).

ΔH^0 : Enthalpie (kJ/mole).

ΔS^0 : Entropie (kJ/mole).

ΔG^0 : Energie libre (kJ/mole).

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

T : Température (K).

Le tracé de la droite **lnKd** en fonction de 1/T permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente.

I.3.9. Conclusion

L'adsorption constitue un procédé performant et largement utilisé pour l'élimination des polluants présents dans les milieux aqueux. Son efficacité dépend de plusieurs paramètres opératoires ainsi que des propriétés de l'adsorbant utilisé. La compréhension des mécanismes d'adsorption et des phénomènes de transfert de matière permet d'optimiser les conditions de traitement et d'améliorer les performances du procédé.

I.4. Les adsorbants naturels

I.4.1. Introduction

En règle générale, tous les matériaux peuvent servir d'adsorbants, mais seuls ceux ayant des capacités d'adsorption significatives sont pertinents pour une utilisation à l'échelle industrielle. La capacité d'adsorption est partiellement dépendante de la structure interne du matériau. Les adsorbants de qualité possèdent un réseau de pores bien développé et une large surface spécifique. Dans le secteur industriel, on utilise principalement des charbons actifs, des zéolithes, des gels de silice et des alumines activées comme adsorbants.

I.4.2. Définition

Adsorbants Habituellement, les adsorbants facilitent la séparation des éléments d'un mélange en retenant plus ou moins ces derniers, grâce à des liaisons dont la force fluctue en fonction des molécules présentes dans le mélange [87]. Les adsorbants disposant d'une surface spécifique adéquate (surface par unité de masse) peuvent présenter des avantages pratiques. Les adsorbants industriels possèdent généralement des surfaces spécifiques qui dépassent les 100 m² g⁻¹, et peuvent même atteindre plusieurs milliers de m² g⁻¹. Ces adsorbants doivent être microporeux, possédant des pores d'une taille inférieure à 2 nm, ou mésoporeux, ayant des pores dont la taille varie entre 2 nm et 50 nm (conformément à la classification de l'IUPAC). Voici les adsorbants industriels fréquemment utilisés : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (aussi appelées terres décolorantes) et les alumines activées [88].

I.4.3. Choix d'un adsorbant

La sélection de l'adsorbant se fait en fonction des applications prévues et s'appuie sur divers critères [89].

I.4.3.1. Capacité

Plus la capacité est importante, plus la productivité sera élevée et moins le coût de l'investissement sera important [89].

I.4.3.2. Sélectivité

La sélectivité est la capacité d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants. Plus la sélectivité est grande plus la séparation sera facile et plus les procédés

seront performants au niveau des rendements ou des énergies à mettre en jeux mais aussi des productivités [89]

I.4.3.3. Régénérable

Pour les processus de régénération in situ, il est essentiel que les adsorbants soient aisément régénérables. Le renouvellement d'un adsorbant a un impact direct sur la respiration (la différence entre les quantités adsorbées à la fin de la phase d'adsorption et à la fin de la phase de désorption) et fixe la capacité effective d'un adsorbent [89].

I.4.3.4. Résistance mécanique, chimique et thermique

Les adsorbants doivent avoir une résistance à l'usure, à la variation des conditions opératoires (pression et température), ainsi qu'aux possibles agressions des diverses impuretés présentes pour une durée de vie adéquate [89].

I.4.3.5. Coût de production

Le prix des adsorbants peut constituer une portion significative de l'investissement total d'un processus et il peut également devenir un facteur crucial dans certaines applications de purification de l'eau [89].

I.4.4.les propriétés des adsorbants

I.4.4.1. Structure poreuse

L'adsorbant possède un réseau poreux formé de pores de dimensions généralement variées, dont la répartition dépend du type de matériau. L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) base sa classification des pores sur leur dimension. D'après cette classification, on distingue trois types de pores [90] :

- ❖ Les micropores qui ont un rayon inférieur à 2 nm ;
- ❖ Les mésopores dont le rayon varie de 2 à 50 nm ;
- ❖ Les macropores qui possèdent un rayon supérieur à 50 nm ;

Chaque catégorie de pores a un rôle spécifique dans le processus d'adsorption. Pratiquement, c'est la présence de micropores qui définit la capacité d'adsorption d'un charbon actif. Ils constituent presque l'intégralité de la surface et du volume disponibles pour l'adsorption. Les macropores et les mésopores représentent les itinéraires vers les micropores.

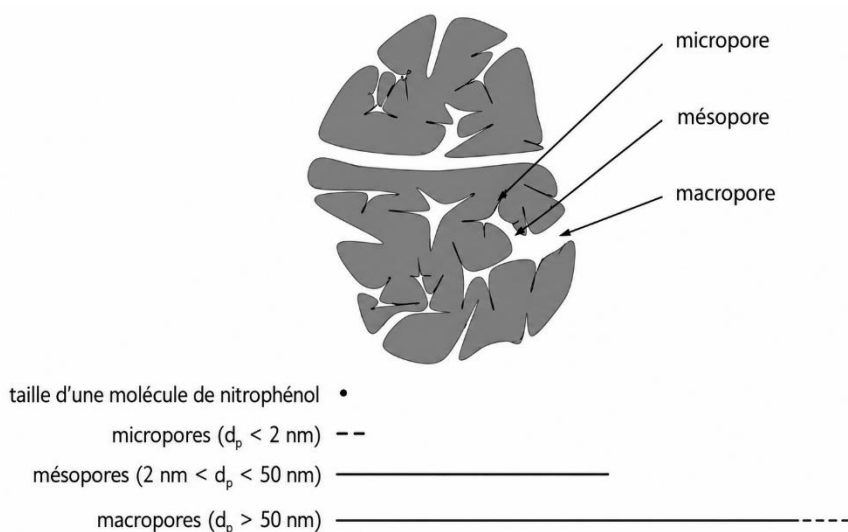


Figure I.4.1 : Représentation schématique à l'échelle de la porosité d'un adsorbant

I.4.4.2. La surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau, ou aire massique (en m^2/g), correspond à la superficie totale à la disposition des molécules d'adsorbat par unité de poids d'adsorbant. Cela englobe la surface externe tout comme la surface interne. Les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse, constituent l'élément externe. La surface interne se réfère uniquement à la surface des parois des micropores [91,92]. Physiquement parlant, la distinction entre la surface interne et la surface externe réside dans le fait que l'énergie d'adsorption peut atteindre jusqu'à deux fois plus sur les parois des micropores comparativement à la surface externe. Cette situation se comprend par la présence de deux murs opposés à proximité qui engendrent une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore. Une autre distinction cruciale entre l'adsorption dans les micropores et celle dans les pores de taille supérieure se trouve dans les processus d'adsorption eux-mêmes. La méthode B.E.T [91] stipule que l'adsorption multicouche progressive ne se produit que dans les mésopores et macropores.

I.4.5. Les types d'adsorbants

I.4.5.1. Les zéolites

Les zéolithes sont des substances absorbantes à structure cristalline aluminosilicatée tridimensionnelle, formée principalement de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . Leur formule générale est $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$, où M est généralement un métal alcalin ou alcalino-terreux. On dénombre plus de 100 variétés de zéolithes, qui se distinguent par leur valeur de n et leur structure cristallographique. Ils possèdent une structure microporeuse constituée de cavités et de canaux, ce qui leur confère des capacités d'adsorption. Ils se présentent en poudre, en granules ou en extrudés. Bien que leur surface spécifique soit inférieure à $900 \text{ m}^2/\text{g}$, ils affichent une sélectivité appréciable [93].



Figure I.4.2 : Différents types de zéolithes utilisés comme adsorbants

I.4.5.2. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont des matériaux souvent utilisés pour la purification de l'air ou de l'eau en raison de leur grande capacité d'adsorption. Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus produits et employés à l'échelle industrielle. Ils trouvent de multiples applications, notamment dans les domaines de la purification de l'eau et de l'air. L'adsorption des charbons actifs est attribuée à leur porosité, leur surface spécifique ainsi qu'aux groupements fonctionnels de leur surface. Les propriétés des charbons actifs diffèrent selon les matériaux précurseurs utilisés et la technique d'activation employée. Ils peuvent se décliner en trois formats distincts : grains, poudre ou fibre (qui peut se présenter en tissu ou en feutre) [93].



Figure I.4.3 : Charbon actifs utilisés comme adsorbants

I.4.5.3. L'alumine activée

Les alumines activées sont produites par une thermolyse flash du tri hydroxyde d'aluminium (OH)₃, ce qui donne un produit dont la composition est approximativement $Al_2O_3, 0,5H_2O$. Ce produit possède une structure poreuse qui résulte de l'évaporation de molécules d'eau. Les groupements Al-OH recouvrent la surface des pores et l'adsorption s'opère principalement par le biais de liaisons d'hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants qui présentent une structure amorphe, une polarité moyenne et une affinité hydrophile. Ils possèdent une surface spécifique de 300 m²/g [92.93].



Figure I.4.4 : Granulés d'alumine activée utilisés comme adsorbant

I.4.5.4. Gels de silice

Ils sont élaborés par précipitation ou par synthèse sol-gel. Les groupes Si-OH présents en surface entraînent la création de liaisons hydrogène avec les molécules polaires. Le domaine spécifique des gels de silice fluctue entre 300 et 800 m²/g [92].



Figure I.4.5 : Granulés de gel de silice utilisés comme adsorbant

I.4.5.5. Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates ayant une composition chimique proche de celle des zéolites, mais elles diffèrent par leur structure cristalline. Il s'agit de produits naturels, principalement utilisés pour le séchage [92].



Figure I.4.6 : Représentation des couches constituant les argiles activées

I.4.5.6. Les adsorbants à base de polymère

Il s'agit principalement de produits en cours de développement qui ne possèdent actuellement que quelques applications spécialisées et rares. Le polystyrène, qui est un copolymère du styrène et du divinylbenzène liées par des chaînes de type ponts divinylbenzène, est le matériau le plus couramment utilisé et possède une structure inter-chaîne poreuse. Une propriété essentielle de ces adsorbants est leur forte hydrophobie. Ces produits peuvent être utilisés dans leur état brut ou être soumis à une carbonisation. Par conséquent, on obtient des adsorbants qui sont comparables aux charbons actifs. Si le polymère de départ est élaboré en fibres, celles-ci peuvent être tissées pour donner des tissus de charbon actif. Étant donné que le diamètre de la fibre est approximativement de 10 micromètres, La transmission est nettement plus rapide comparée à tous les autres adsorbants. La surface spécifique pour les textiles de charbon actif peut aller jusqu'à 2000 m²/g [92].

I.4.5.7. Bio-adsorbants

On appelle bio-adsorbant ou biomatériau une large variété de matériaux d'origine biologique ou végétale qui ont la capacité de capturer des polluants organiques ou inorganiques sans nécessiter de transformation au préalable. Le concept d'exploiter ces éléments naturels (bioproduits, biopolymères) pour le traitement de l'eau n'est pas récent, car ils sont utilisés pour la clarification de l'eau en Inde, en Afrique et en Chine depuis plus de deux

millénaires. Ces ressources doivent être dépourvues de toxicité, pléthoriques, durables, bio-dégradables et d'un faible coût. D'un point de vue chimique, elles renferment des chaînes macromoléculaires porteuses de multiples fonctions chimiques très réactives.

I.4.6. Description de l'espèce du biomatériau utilisé

I.4.6.1. Historique

L'arbre à pain, également connu sous le nom de Châtaignier (*Castanea Sativa*), a longtemps servi de soutien à nos ancêtres dans des conditions parfois hostiles de la nature. Cet arbre a toujours été un aliment essentiel pour les résidents de nos zones vallonnées. Selon l'histoire, l'arbre aurait fait son arrivée en France depuis la Grèce et l'Italie dès le premier siècle de notre ère. Il a prospéré en sélectionnant ses lieux de prédilection selon le pH du sol (4,5 -5,5), son exposition, son altitude, mais surtout en tenant compte du climat. Les châtaigneraies, étant particulièrement vulnérables au grand froid, ont été décimées lors de certains hivers sévères, notamment celui de 1956. Cependant, le châtaignier a des besoins assez flexibles et il s'adapte, dans une certaine mesure, aux conditions écologiques du lieu où on tente de le cultiver. S'ils génèrent un bois de grande qualité. En revanche, les châtaigniers naturels donnent des fruits de moindre qualité. C'est pourquoi nos ancêtres ont rapidement opté pour la culture d'arbres plus productifs, appelés « à fruits », qui produisent des châtaignes de bien meilleure qualité grâce à la sélection des meilleures variétés pérennisées par la greffe [93].

I.4.6.2. Origine des coques de *Castanea sativa*

Castanea sativa est une espèce qui trouve ses origines en Asie Mineure et dans les Balkans, où elle croissait naturellement dans les forêts tempérées. C'est grâce aux civilisations antiques et à la domestication qu'il s'est peu à peu dispersé dans tout le bassin méditerranéen [93]. Le terme « castanea » provient du latin *Castanea*, qui a été lui aussi dérivé du grec ancien *Castania*, le nom d'une ville en Thessalie (Grèce) réputée pour ses forêts de châtaigniers [94]. Dans le passé, on le dénommait « l'arbre à pain », en raison du fait que ses fruits suppléaient les céréales dans les régions montagneuses où la disponibilité du blé était limitée [94]. La *Castanea sativa* de Collo, en particulier dans la localité d'Ouled Attia (Skikda), est distinguée pour sa qualité remarquable. Ce dernier croît à plus de 1 000 mètres d'altitude, en plein cœur de forêts touffues, ce qui lui accorde une stature imposante, un goût parfumé et une valeur nutritive exceptionnelle. Toutefois, cette culture fait actuellement face

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

à des menaces liées aux maladies et à l'insuffisance de soutien. Autrefois une source majeure de subsistance pour les résidents de ces régions montagneuses, le *Castanea sativa* est en danger d'extinction si des mesures ne sont pas prises afin de sauvegarder ce trésor agricole et naturel singulier en Algérie.

I.4.6.3. Définition Coques de *Castanea* :

Le *Castanea*, ou châtaignier, est un arbre de petite taille qui appartient à la famille des hêtres. De 6 à 14 % de tanins se retrouve dans le bois, l'écorce et les feuilles. Pendant longtemps, le châtaignier a servi d'arbre fruitier. Les châtaignes, riches en glucides et en protéines, sont frites et cuites au four pour créer des additifs de qualité supérieure destinés à la farine. En outre, on obtient des produits de confiserie à partir de cela. Au cours du processus de transformation des châtaignes, des résidus se manifestent sous forme de coques et de partitions internes. L'enveloppe de la châtaigne n'est pas mise à profit de manière significative sur le plan industriel ou commercial, ce qui engendre un sérieux défi écologique [95].



Figure I.4.7 : Aspect macroscopique des fruits et des coques de *castanea sativa* utilisées comme biomatériau adsorbant

I.4.6.4. Classification botanique :

Le châtaignier commun (*Castanea Sativa*), un arbre à feuillage caduc de la famille des Fagacées, produit des fruits qui sont largement consommés par l'être humain.

Tableau I.4.1 : Classification botanique de bio matériau

Classification botanique	Nom
Domaine	Plantae
Phylum	Spermatophyta
Sous-phylum	Angiospermae
Classe	Dicotylédones
Classe	Fagale
Famille	Les Fagacées
Catégorie	Castanea
Espèce	Castanea Sativa Mill
Nom Générique	Châtaigne
Français	Châtaignier commun, châtaigne
Anglais	Châtaignier, châtaigne, marron

I.4.6.5. Variétés de la coque de castanea :

Les différentes sortes de châtaigniers communs à l'instar de nombreux arbres cultivés depuis des lustres sur une grande superficie, le châtaignier a engendré une multitude de variétés ou formes qui présentent une grande complexité à identifier d'un point de vue botanique. Il s'agit généralement de variétés culturelles. Même si les Marrons ne sont qu'une sélection à grande échelle, on a dénombré près de 200 variétés de châtaignes et de marrons. On cultive une grande variété de types dans un même lieu.

Cette diversité est due à l'impossibilité quasi totale de créer une variété parfaite. Conformément aux normes de qualité et de quantité. On identifie actuellement 13 principales variétés, dont 4 hybrides (Castanea Sativa X Castanea creuata). Cette sélection variétale est basée sur la couleur marron du fruit ainsi que sur ses propriétés technologiques. Effectivement, les châtaignes sont idéales pour diverses transformations industrielles. Le critère de goût semble désormais presque inexistant. On distingue principalement les variétés suivantes : la belle épine, la blanche rouge, la bourrette, la camberoune et la marsol...[96]

I.4.6.6. Les caractéristiques de la châtaigne

Comme indiqué dans la documentation [96], lorsqu'il s'agit de la gestion de la châtaigne, une grande quantité de résidus est produite, notamment l'enveloppe intérieure, l'enveloppe extérieure, ainsi que les feuilles. Les recherches sur les dérivés de la châtaigne ont mis en évidence un profil favorable de composés biologiques actifs aux vertus antioxydantes, anticancéreuses et protectrices pour le cœur. Après avoir été valorisés, ces déchets agro-industriels peuvent servir à d'autres secteurs industriels, notamment la pharmacie, l'alimentation ou la cosmétique [96]. Le tableau II.2 présente les résultats des recherches [97] relatifs à la composition des coques des fruits de la châtaigne.

Tableau I.4.2 : Composition en matière sèche de la coque du fruit de la châtaigne [97]

Ingrédients	Contenu %
Cellulose	19,2
Lignine	29,15
Lignine soluble	2,83
Teneur totale en sucre	33,82
Monosaccharides	32,70
Glycémie	19,23
Galactose	2,98
Xylose	6,45
Arabinose	2,52
Mannose	1,52

I.4.6.7. Cycle de vie *Le Castanéea sativa*

Connaît une croissance rapide au cours des dix premières années, pouvant atteindre 8 mètres en présence d'un sol profond [98]. L'induction florale commence à la fin de l'été précédent, un moment crucial face au stress lié à l'eau [99]. La floraison se produit de la mi-

Chapitre I : Aspects théoriques de l'adsorption des colorants en milieu aqueux

juin à la mi-juillet et la pollinisation, particulièrement effectuée par les abeilles, est entomophile [100]. Les fruits mûrissent dans les mois d'octobre et novembre, tombent de manière naturelle au sol et sont ensuite cueillis lorsqu'ils ont atteint leur maturité [101]. Outre sa reproduction par voie sexuelle, le *Castanea sativa* possède une capacité de régénération aisée par le biais de rejets de souche, ce qui est fréquemment observé dans les bosquets forestiers [102].

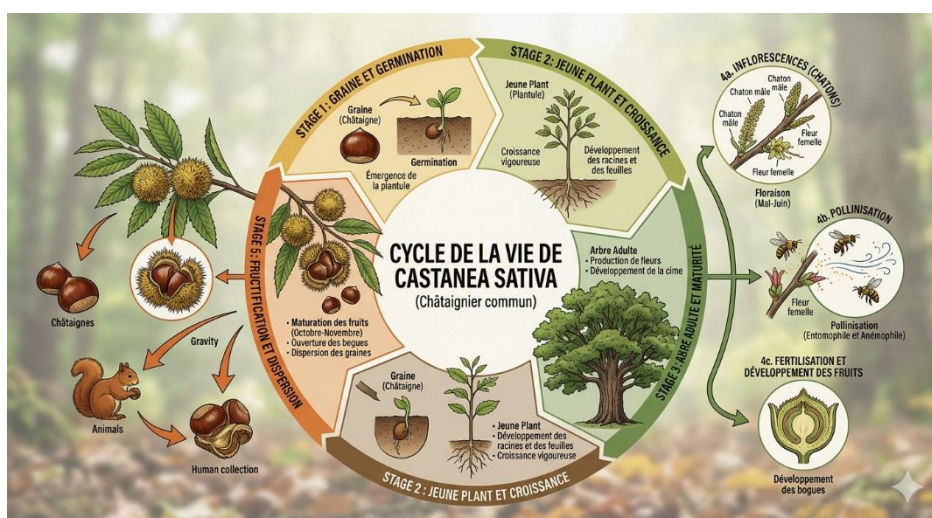


Figure I.4.8 : Représentation schématique du cycle de développement de *castanea sativa*

I.4.7. Conclusion

L'adsorption est une technique efficace pour la suppression de différents polluants, y compris les métaux lourds, les pesticides, les colorants, les médicaments, les hydrocarbures et les composés organiques volatils. Pour résumer, le recours à des biosorbants dérivés de résidus agricoles dans l'adsorption des teintures représente une solution encourageante, durable, économique, efficace et saine pour le traitement des eaux polluées par ces substances.

- [1] **M. Chenna**, Élimination des molécules récalcitrantes par procédés d'oxydation avancés et procédé électrochimique, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2016.
- [2] **O. Crilles**, Chimie industrielle, Tome 2 : L'eau, p. 48, 2008.
- [3] **Z. Guerraiche Zouaoui**, Impact de la pollution urbaine sur les eaux de surface du Grand Constantinois, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 181 p, 2017.
- [4] **K. Balitera**, Analyse bactériologique d'une eau brute et d'une eau traitée, 2015.
- [5] **J. Bartherlin and L. Cheru**, Origine des éléments indésirables ou toxiques dans les eaux souterraines, 1999.
- [6] **S. Metahrim**, Élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées par des procédés mixtes : Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou, 2012.
- [7] **J. Beauchamp**, Qualité et pollution des eaux souterraines, Article, Université de Picardie Jules Verne.
- [8] **F. Mekahlif**, Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement, 2009.
- [9] **M. Bouziani**, L'eau : de la pénurie aux maladies, Alger : Éditions Ibn Khaldoun, pp. 93–96, 2000.
- [10] **F. Sahnoun**, Contrôle et surveillance de la pollution par la qualité des eaux du littoral : Cas de la zone industrielle d'Arzew, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2010.
- [11] **S. Baumont**, Réutilisation des eaux usées épurées : risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France, 222 p, 2004.
- [12] **B. Festy, P. Hartemann, M. Ledrans, P. Levallois, P. Payment and D. Tricard**, Qualité de l'eau : Environnement et santé publique, pp. 332–368, 2003.
- [13] **S. Guergour**, Élimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par électro-Fenton, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Algérie.
- [14] **Djilani**, Analyse et traitement des eaux de rejets de l'unité VCM du complexe pétrochimique de Skikda, Université de Skikda, 2006.
- [15] **DEDD**, Dictionnaire de l'environnement et du développement durable, 2010.
- [16] **P. Perte, Biggs, Weeir and Keting**, "Nitrate in groundwater of intensive agricultural areas in coastal northeastern Australia," Agriculture, Ecosystems & Environment, 2003.
- [17] **P. Pesson**, Pollution des eaux continentales, Paris : Éditions Bordas, 285 p, 1976.
- [18] **R. Molitta**, Le traitement des déchets, Paris : Éditions Tec & Doc – Lavoisier, 712 p, 2009.

- [19] **Karima M.**, Étude de la pollution maritime par les métaux lourds (Pb, Zn) dans la côte de Jijel, Mémoire de Master, Université Constantine 1, 2014.
- [20] **Miquel M.G.**, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Rapport de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, 2000.
- [21] **Colas R.** La pollution des eaux, 4ème édition, Presses Universitaires de France, 1977.
- [22] **Lakhdari B.**, Étude de la pollution chimique des eaux souterraines (cas des nitrates) de la nappe phréatique de la cuvette de Ouargla, Mémoire d'Ingénieur, Université d'Ouargla, 2008.
- [23] **N. Kihal**, Évaluation des impacts environnementaux de l'industrie pharmaceutique, Mémoire de magister, Université de Boumerdès, Algérie, 2009.
- [24] **N. Barka**, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr, Maroc, 2008.
- [25] **H. Aloui**, Adsorption de la fuchsine basique sur des adsorbants naturels, Mémoire de Master, Université A. M. Oulhadj de Bouira, Algérie, 2020.
- [26] **S. Hammami**, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Université Tunis El Manar, 2008.
- [27] **C. Bouasla**, Minéralisation des composés organiques par divers procédés d'oxydation avancée, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar d'Annaba, 2012.
- [29] **R. Perrin and J.-P. Scharff**, Chimie industrielle, 2^e édition, Paris, 2002, pp. 661–669.
- [28] **W. Lemlekchi**, Élimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de coprécipitation, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2012.
- [30] **A. Ararsoumia**, Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, Algérie, 2015–2016, pp. 9, 24, 25, 27.
- [31] **I. Gulkaya, G. A. Surucu and F. B. Dilek**, "Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater," Journal of Hazardous Materials, vol. 136, pp. 763–769, 2006.
- [32] **S. E. Manahan**, Environmental Chemistry, 6^e édition, USA : Lewis Publishers, 1994.
- [33] **S. E. Manahan**, Chimie de l'environnement, 6^e édition, États-Unis : Lewis Publishers, 1994. **N. J. Willmott, J. T. Guthrie et G. Nelson**, « L'approche biotechnologique pour l'élimination de la couleur des effluents textiles », Journal of the Society of Dyers and Colourists, vol. 114, pp. 38–41, 1998.

- [34] **U. Pagga** et **D. Brown**, « La dégradation des colorants, partie II : Comportement des colorants dans les essais de biodégradation aérobie », *Chemosphere*, vol. 15, no. 4, pp. 479–491, 1986.
- [35] **C. Kormann**, **D. W. Bahnemann** et **M. R. Hoffmann**, « Photolyse du chloroforme et d'autres molécules organiques dans des suspensions aqueuses de TiO_2 », *Environmental Science & Technology*, vol. 25, pp. 494–500, 1991.
- [36] **R. Ganesh**, Devenir des colorants azoïques dans les boues, Thèse de doctorat, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1992, p. 193.
- [37] **M. A. Brown** et **S. C. Devito**, « Revue critique en science et technologie de l'environnement », *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 12, no. 3, pp. 405–414, 1993.
- [38] Santé Canada, La chloration de l'eau : Votre santé et vous, 1999.
- [39] Santé Canada, Sous-produits de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD, 1999.
- [40] **C. Mills**, **R. J. Bull** et **K. P. Cantor**, Rapport d'un groupe d'experts : Maladie chronique au Canada, vol. 19, p. 3, 1998.
- [41] **N. Arsalan**, **S. Bazazi**, **M. Abuali** et **S. Jodeyri**, « Nouvelle méthode de préparation de nanocomposites ZnO/CNT avec une dégradation photocatalytique améliorée du vert malachite sous lumière visible », Elsevier, Université de Tabriz, Iran, 2019.
- [42] **C. C. Chen**, **C. S. Lu**, **Y. C. Chung** et **J. L. Jan**, « Photodégradation du vert malachite induite par la lumière UV sur des nanoparticules de TiO_2 », Elsevier, China Institute of Technology, Taipei, Taïwan, pp. 520–528, 2006.
- [43] Vert malachite, disponible sur : https://fr.qwe.wiki/wiki/Malachite_green#Uses
- [44] Montmorillonite, disponible sur : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Montmorillonite>
- [45] **X. Xavier**, L'acide salicylique : l'actif booster d'éclat, disponible sur : www.doctissimo.fr, 02 janvier 2020
- [46] **J.-M. Berland** and **C. Juery**, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Ministère de l'Agriculture, de l'Alimentation, de la Pêche et des Affaires rurales.
- [47] **S. Jermouni**, Contribution à l'étude de la résistance au chrome des bactéries isolées des rejets de tannerie de la ville de Fès, Thèse, Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès, Maroc, 1996.
- [48] **A. Hamouche Aksas**, Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf de Boumerdès, 2013

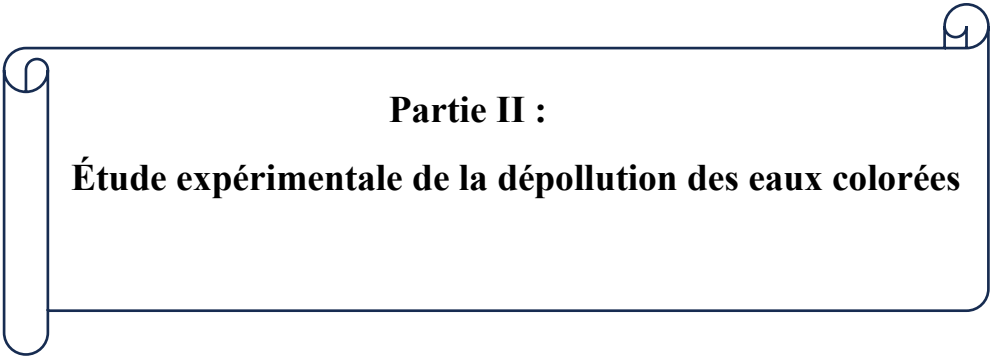
- [49] **K. Benabbas**, Intensification de la sorption de colorants textiles par la biomasse
- [50] **P. Robert** and **J.-P. Jean**, Chimie industrielle, 2^e édition, Paris : Éditions Dunod, 1996.
- [51] **A. M.**, Les argiles par la pratique : Cristalochimie, minéralogie, géologie, Paris : Éditions Vuibert, 2013, p. 55.
- [52] **P. D. Haaland**, Experimental Design in Biotechnology, vol. 105, CRC Press, 1989.
- [53] **B. Meroufel**, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France, 2015.
- [54] **N. Berkane**, Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2019.
- [55] **J. C. Weber Jr.** and **W. J. Morris**, "Kinetics of adsorption on carbon from solution," Journal of the Sanitary Engineering Division, vol. 89, pp. 31–59, 1963.
- [56] **K. Jhimi**, Adsorption du pentachlorophénol par des nanomatériaux à base d'argile, Mémoire de maîtrise, Université du Québec, pp. 16–35, 2018.
- [57] **S. Hocine** and **K. Assam**, Élimination du cadmium par adsorption sur le phosphate naturel algérien (Djebel Onk), Mémoire de Master, Université de Béjaïa, 2013.
- [58] **M. Hemati**, L'adsorption industrielle, INP-ENSIACET, A7.
- [59] **A. Talidi**, Étude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, Thèse de doctorat, Université Mohamed V-Agdal, 2006.
- [60] **S. Cavenati**, **C. A. Grande** and **A. E. Rodrigues**, "Upgrade of methane from landfill gas by pressure swing adsorption," Energy & Fuels, vol. 19, pp. 2545–2555, 2005.
- [61] **N. Chaouch**, Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées, Thèse de doctorat, Université de Batna, 31 p, 2014.
- [62] **Y. Bentahar**, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de doctorat, Université de Tétouan, pp. 42–43 ; 2016.

- [63] **E. Errais**, Réactivité de surface d'argiles naturelles : Étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France, 60 p, 2011.
- [64] **G. Limousin, J. P. Le Charlet, S. Szenknect, V. Barthes and M. Krimissa**, "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement," *Applied Geochemistry*, vol. 22, no. 2, pp. 249–275, 2007.
- [65] **C. H. Gilles, D. Smith and A. Huiston**, "General treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 47, no. 3, pp. 755–765, 1940.
- [66] **N. Bouanimba**, Étude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂, Thèse de doctorat, Université Constantine 1, Algérie, 2014.
- [67] **B. Belhamdi**, Mécanisme d'adsorption des acides aminés sur charbon actif – régénération in situ du charbon actif par voie chimique, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumediene (USTHB), Algérie, 2018.
- [68] **T. Masmoudi**, Incidence de la minéralisation sur l'élimination du mercure par deux procédés physico-chimiques : Application à deux effluents résiduels, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, Algérie, 2018.
- [69] **M. A. Slasli**, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorat, Université de Namur, 2002.
- [70] **B. K. Dutta**, Principes du transfert de matière et des procédés de séparation, PHI Learning Pvt. Ltd., 622 p, 2007.
- [71] **F. Belkacemi and A. Tayebi**, Étude, caractérisation et application des monocouches autoassemblées pour la détection des traces des métaux, Mémoire de Master académique, Université Mohamed Boudiaf de M'sila, Algérie, 2020.
- [72] Adsorption, disponible sur : <https://souslemicroscope.com/adsorption/>
- [73] **K. S. Sing**, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [74] **V. Mouton-Chazel**, Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, France, 1994.
- [75] **E. Errais**, Réactivité de surface d'argiles naturelles : Étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France, 60 p, 2011.

- [76] **M. A. Slassi**, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorat, Université de Namur, 2002.
- [77] **I. Langmuir**, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," Journal of the American Chemical Society, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [78] **D. Louragini**, Élimination du cuivre en solution par la sciure de bois, Mémoire présenté à l'École de technologie supérieure, Canada, 2016.
- [79] **K. S. Sing**, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," Pure and Applied Chemistry, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [80] **G. P. Atheba**, Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : Conception et réalisation du procédé, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, France, 2009.
- [81] **B. K. Dutta**, Principles of Mass Transfer and Separation Processes, PHI Learning Pvt. Ltd., 2007, 622 p.
- [82] **Y. Chergui**, Séquestration de polluants organiques et minéraux par des bio-adsorbants modifiés : Effet du traitement chimique, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Algérie, 2018.
- [83] **W. Bencheikh Talhi**, Étude des propriétés d'adsorption des précurseurs locaux activés et non activés, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Algérie, 2018.
- [84] **S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller**, "On a theory of the van der Waals adsorption of gases," Journal of the American Chemical Society, vol. 62, no. 7, pp. 1723–1732, 1940.
- [85] **I. E. Benyoucef and L. Tlidi**, Adsorption d'un colorant textile sur un charbon actif issu des noyaux de datte, Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi, 2020.
- [86] **H.K. Gharbi, K. Guentrah**, Isothermes d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile, Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ben Badis Mostaganem, 2021.
- [87] **J. H. Harker, J. F. Richardson and J. F. Backhurst**, Génie chimique, Vol. 2 : Technologie des particules et procédés de séparation, 5^e édition, Butterworth-Heinemann, 2002.

- [88] J. Humphrey and G. E. Keller, Procédés de séparation, Paris : Éditions Dunod, Chapitre 4, 2001.
- [89] **N. Boucherit**, Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fentonenzyme, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri – Tizi Ouzou, 2016
- [90] **S. Ouikene** , **N. Chemeur**, Étude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive, Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2015.
- [91] **N. Bougdah**, Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels, Thèse de doctorat, Université du 20 Août 1955 de Skikda, Algérie, 2016.
- [92] **N. Bouchelkia**, Étude de l'élimination du plomb, du zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube, Mémoire de magister, Université A. Mira de Béjaïa, 2015.
- [93] **J.-M. Royer**, Dictionnaire étymologique des noms de plantes, Paris : Belin, 2001.
- [94] **R. E. Spichiger**, Botanique systématique nouvelle des angiospermes des régions tempérées et tropicales, 3^e édition, Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 413 p, 2004.
- [95] **A. Sverguzov et al.**, “Use of chestnut shell (*Castanea*) as adsorption material for removing pollutants from natural and sewage waters: A review.”
- [96] **M. Conedera, P. Krebs, W. Tinner, M. Pradella et D. Torriani**, “The cultivation of *Castanea sativa* (Mill.) in Europe, from its origin to its diffusion on a continental scale,” *Vegetation History and Archaeobotany*, vol. 13, no. 3, pp. 161–179, 2004.
- [97] **G. Vázquez et al.**, “Valorization of lignocellulosic waste materials: Tannins as a source of new products,” *Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6)*, Copenhagen, pp. 1–7, 2007
- [98] **C. Jay-Allemand**, Le châtaignier : Biologie, pathologie, utilisation, Paris : INRA Éditions, 1995.
- [99] **J. Gomes-Laranjo, F. Peixoto, H. Wong Fong Sang and J. Torres-Pereira**, “Study of the floral induction in chestnut under stress conditions,” *Scientia Horticulturae*, vol. 109, no. 4, pp. 303–308, 2006.
- [100] **A. Pisanelli, M. Romagnoli et F. Recanatesi**, “Pollination ecology and phenology of European chestnut,” *Journal of Environmental Biology*, vol. 33, no. 1, pp. 21–27, 2012.
- [101] **L. Neri, M. Lanza et A. Fabbri**, “Nut development and harvesting of European chestnut (*Castanea sativa*),” *Acta Alimentaria*, vol. 39, no. 4, pp. 379–388, 2010.

[102] **M. Conedera** et **al.**, “Coppice management in chestnut forests: A review,” *Forest Ecology and Management*, vol. 201, no. 1, pp. 133–145, 2004.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical bar on the left and a horizontal bar at the top, both featuring rounded ends and small circular details.

Partie II :

Étude expérimentale de la dépollution des eaux colorées

II.1. Introduction

Cette partie décrit l'ensemble des matériaux, réactifs et appareils utilisés dans cette étude. Il expose également la méthodologie expérimentale mise en œuvre pour tester les performances du biomatériau dans l'élimination du colorant en solution aqueuse. On a étudié les divers paramètres opératoires qui influencent le processus d'adsorption pour déterminer les conditions les plus favorables.

II.2. Matériel et Protocole expérimentale

II.2.1. Matériels

II.2.1.1. Biomatériau

Dans cette étude les coques de *Castanea* ont été sélectionnées comme biomatériau d'origine végétale grâce à leurs caractéristiques physico-chimiques et structurales favorables à leur utilisation comme adsorbant dans le traitement des eaux polluées.

Une photographie des coques de *Castanea* utilisées dans cette étude est illustrée à la figure III.1. Elles ont été collectées en novembre 2025 dans la commune d'Ouled Attia (wilaya de Skikda, Algérie), localisée à environ 92 km du chef-lieu de la wilaya.



Figure II.1 : Photographies de coques de castanée (Original 2025)



Figure II.2 : Localisation géographique du lieu de récolte de biomatériau.

II.2.2. Préparation de biomatériau

II.2.2.1. Récolte et préparation de la bio matériau

Le biomatériau étudié est constitué de coques de *Castanea*. Une fois les coque récoltées, on les a épluchées à la main, en séparant les coques extérieures brunes de la partie intérieure. Les coques ainsi obtenues furent ensuite récupérées pour les étapes de préparation suivantes.



Figure II.3: Collecte et tri de biomatériau.

II.2.2.2. Broyage

Après avoir été décortiqué et lavé, le biomatériau a été broyé mécaniquement. On a ensuite tamisé le mélange obtenu pour séparer les fibres des particules solides. Elles ont été broyées davantage pour obtenir une poudre fine et homogène.

II.2.2.3. Prétraitement par lavage et décoloration du biomatériau

La poudre du biomatériau a été soumise à un prétraitement par lavage et décoloration afin d'éliminer les impuretés superficielles. Il a d'abord été lavé à l'eau du robinet, puis rincé à l'eau distillée pour éliminer les composés résiduels et obtenir un matériau propre et homogène.



Figure II.4 : Évolution de la coloration de l'eau lors du lavage du biomatériau.

II.2.2.4. Séchage

Après le lavage, la poudre fine obtenue a été séchée dans une étuve à une température de 100 °C pendant plusieurs heures, jusqu'à évaporation complète de l'humidité. Cette étape permet d'assurer la stabilité du biomatériau en vue de son utilisation ultérieurement.

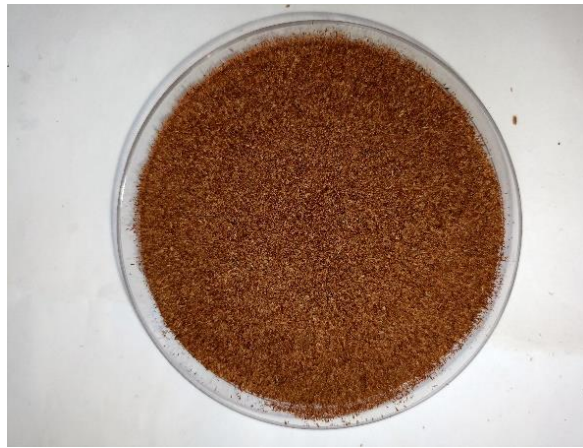


Figure II.5 : Aspect du matériau après séchage.

II.2.2.5. Tamisage

Le tamisage est une méthode de séparation mécanique permettant de classer ou de séparer les particules solides en fonction de leur taille. Ainsi, le matériau utilisé a été obtenu par cette technique, en sélectionnant deux fractions de tailles différentes.

Le matériau utilisé a été obtenu par tamisage, permettant sa séparation en deux fractions de tailles différentes.

Tableau II.1 : Taille des particules

Echantillons	CC ₁	CC ₂
Taille des particules	<<500 μm	<< 1mm



Figure II.6 : Tailles des particules du biomatériau.

II.2.3. Colorant modèle

Le cristal violet et le vert de malachite ont servi de molécules modèles, en raison de leur utilisation massive et de leur présence fréquente dans les rejets industriels. Ces colorants organiques, se présentant sous forme de poudre, permettent d'obtenir respectivement des solutions violette et verte. Leurs principales caractéristiques physicochimiques ont été présentées précédemment.

II.2.3.1. Préparation de la solution

II.2.3.1.1. Préparation de la solution mère du vert de malachite

Une solution mère de vert malachite (1000 mg/L) a été préparée par dissolution de 1 g de colorant dans de l'eau distillée. Après transfert dans une fiole jaugée et agitation prolongée assurant une dissolution complète, des solutions étalons ont été obtenues par dilution avec de l'eau distillée selon les concentrations requises.



Figure II .7 : Vert de malachite (VM).

II.2.3.1.2. Préparation de la solution mère du Cristal Violet

Une solution mère de cristal violet (1000 mg/L) a été préparée selon le même protocole que celui utilisé pour le vert de malachite, en dissolvant 1 g de colorant dans de l'eau distillée, puis en agitant prolongé afin d'assurer une dissolution complète. Des solutions étalons ont ensuite été préparées par dilution avec de l'eau distillée aux concentrations souhaitées.



Figure II.8 : Cristal violet (CV).

II.2.3.2. Procédure analytique appliquée au Cristal violet et Vert de malachite

II.2.3.2.1. Courbe d'étalonnage du vert de malachite (VM)

La loi de Beer-Lambert établit l'existence d'une relation proportionnelle entre l'absorbance et la concentration. L'analyse réalisée par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde maximale ($\lambda_{\text{max}}=618 \text{ nm}$) a permis d'obtenir les résultats suivants :

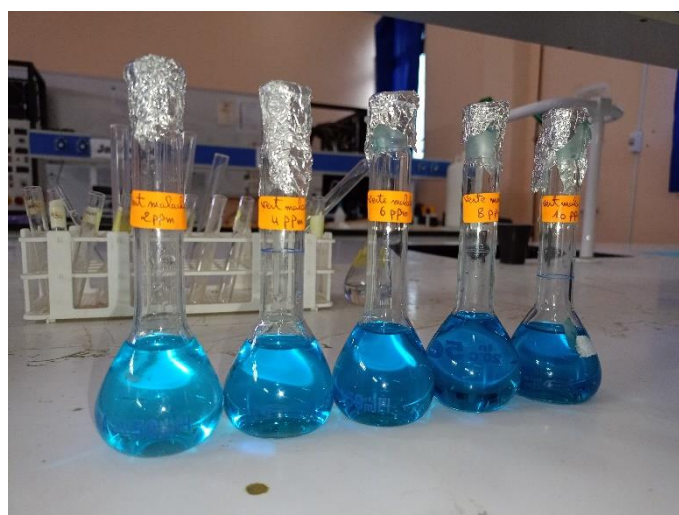


Figure II.9 : Les solutions filles du vert de malachite (VM).

La courbe d'étalonnage obtenue à partir des solutions étalons est illustrée ci-dessous.

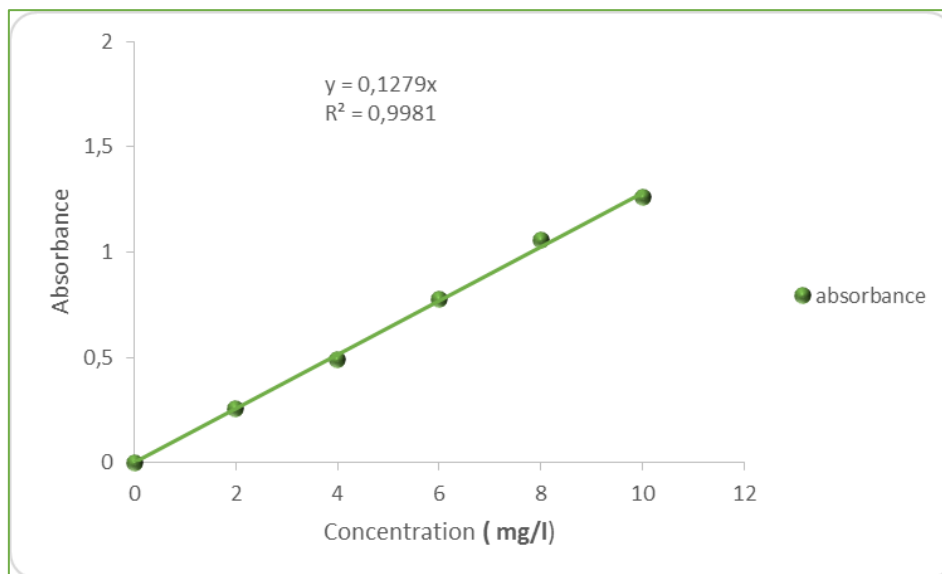


Figure. II.10 : Courbe d'étalonnage du (VM).

II.2.3.2.2. Courbe d'étalonnage du Cristal Violet (CV) :

La loi de Beer-Lambert établit l'existence d'une relation proportionnelle entre l'absorbance et la concentration. L'analyse réalisée par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde maximale ($\lambda_{\text{max}} = 584\text{nm}$) a permis d'obtenir les résultats suivants :



Figure II.11 : Les solutions filles du Cristal Violet (CV)

La courbe d'étalonnage obtenue à partir des solutions étalons est présentée sur la figure II.1.11.

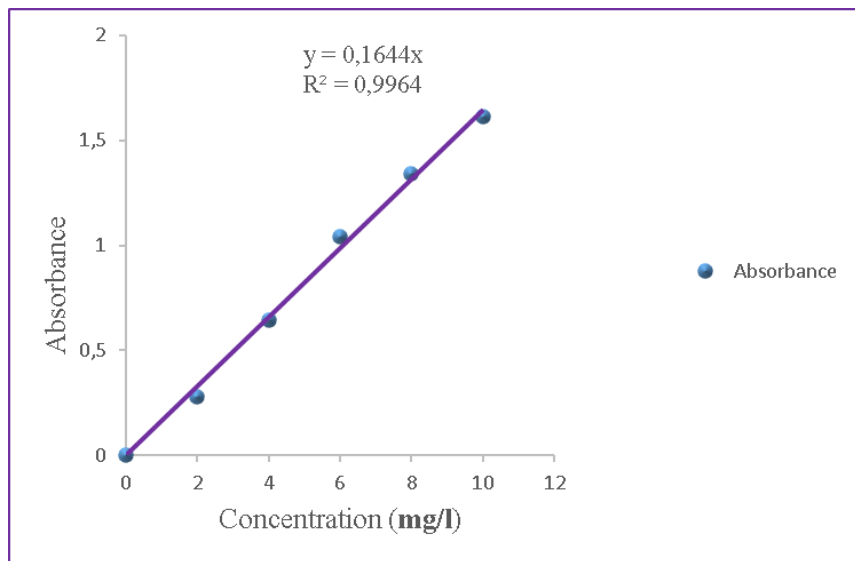


Figure. II.12 : Courbe d'étalonnage du (CV).

II.3. Propriétés physico-chimiques et structurales du biomatériau

II.3.1. Détermination du taux d'humidité

Une analyse a été réalisée pour évaluer la teneur en humidité du matériau, permettant ainsi d'apprécier sa stabilité et sa capacité d'adsorption après séchage. La teneur en humidité est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$H (\%) = [(m_0 - m_1) / m_0] * 100 \quad (II.2.1)$$

m_0 : Masse initiale de l'échantillon avant séchage.

m_1 : Masse de l'échantillon après séchage.

II.3.2. La teneur en cendres

La teneur en cendres a été déterminée pour évaluer la fraction minérale présente dans le biomatériau après combustion complète de la matière organique. On a placé un échantillon de masse connue dans un four à moufle et on l'a chauffé à 600 °C pendant cinq heures jusqu'à ce qu'il ait acquis une masse constante. Une fois refroidi dans un dessiccateur afin d'éviter toute

absorption d'humidité, les résidus minéraux (cendres) étaient pesés. La teneur en cendres a été ensuite exprimée en pourcentage et calculée selon la relation suivante :

$$TC (\%) = [(m_1 - m_2) / m_1] * 100 \quad (II.2.2)$$

m_1 : masse initiale du biomatériau (g)

m_2 : masse du biomatériau après calcination (g)

II.3.3. La densité absolue

La mesure de la densité du matériau a été réalisée dans le but de caractériser sa structure poreuse interne, paramètre important dans l'efficacité du processus d'adsorption par la méthode de pycnomètre.

$$D = [(p_2 - p_1) / (p_3 - p_1)] * \rho_{\text{eau}} \quad (II.2.3)$$

p_1 = masse du pycnomètre vide ;

p_2 = masse du pycnomètre + l'échantillon ;

p_3 = masse du pycnomètre + l'eau (ou le liquide de référence) ;

ρ_{eau} = masse volumique de l'eau (environ 1 g/cm³ à 20 °C) ;

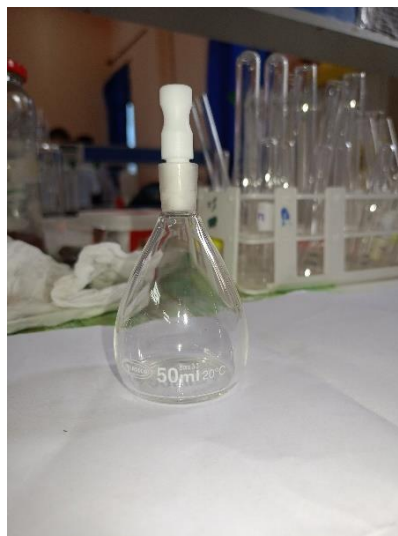


Figure. II.13 : Pycnomètre utilisé pour la détermination de la densité absolue du biomatériau

II.3.4. Le pH

Le pH est un paramètre permettant de caractériser le caractère acide, neutre ou basique d'une solution. Sa détermination est importante pour évaluer l'influence du matériau sur le milieu aqueux. Pour cette analyse, 0,3 g de chaque matériau ont été introduits dans 100 mL d'eau distillée afin d'assurer leur mouillage complet. Le pH initial de la suspension a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre. Le mélange a ensuite été laissé au repos, sans agitation, pendant 24 h à température ambiante. Après ce temps de contact, une seconde mesure du pH a été réalisée afin d'évaluer les variations éventuelles induites par l'interaction entre le matériau et l'eau



Figure. II.14 : pH mètre

II.3.5. La Conductivité

La conductivité électrique est un paramètre qui renseigne sur la capacité d'une solution à conduire le courant électrique en raison de la présence d'ions dissous. Elle dépend principalement de la nature et de la concentration des espèces ioniques présentes dans le milieu.

Pour sa détermination, les échantillons secs du biomatériau ont été mis en contact avec de l'eau distillée selon un rapport masse/volume de 1/20 (m/v). La conductivité de la suspension obtenue a ensuite été mesurée à l'aide d'un conductimètre



Figure. II.15 : Conductimètre

II.3.6. pH du point de charge zéro de biomatériau

Le point de charge nulle (PZC) correspond au pH pour lequel la surface du matériau est électriquement neutre, en raison de l'équilibre entre les ions H^+ adsorbés et libérés. Il permet de déterminer le comportement de charge du matériau en fonction du pH du milieu.

Procédure expérimentale :

Pour déterminer le PZC, des solutions de NaCl à 0,01 M ont été préparées avec différentes valeurs de pH comprises entre 2 et 14. L'ajustement du pH a été réalisé par l'ajout de solutions de HCl et/ou NaOH à 1 M. Ensuite, 100 mL de chaque solution ont été mis en contact avec 0,3 g. Les suspensions ont été agitées pendant 24 heures à une vitesse de 250 tr/min. Après la période de contact, le pH final (pH_f) de chaque solution a été mesuré.

Les résultats obtenus ont été ensuite représentés graphiquement en traçant la courbe pH_f = f(pH_i) ainsi que la bissectrice pH_i = f(pH_i). L'intersection entre les deux courbes permet de déterminer la valeur du PZC du biomatériau.

II.3.7. Calcination

La calcination du biomatériau a été réalisée à 500 °C pendant 5 heures afin d'éliminer l'humidité et les composés organiques volatils. Ce traitement a entraîné un changement de couleur vers le gris, traduisant la décomposition de la matière organique et l'enrichissement du matériau en résidus carbonés et minéraux.

II.3.8. Étude de la régénération de biomatériau

La régénération du biomatériau a été réalisée en utilisant une solution d'acide chlorhydrique (HCl) afin de désorber les molécules de polluant fixées à la surface du matériau.

Après chaque cycle de régénération, le biomatériau a été soigneusement lavé à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès d'acide et les espèces désorbées. Le matériau a été soumis à plusieurs cycles successifs afin d'évaluer sa capacité de réutilisation.

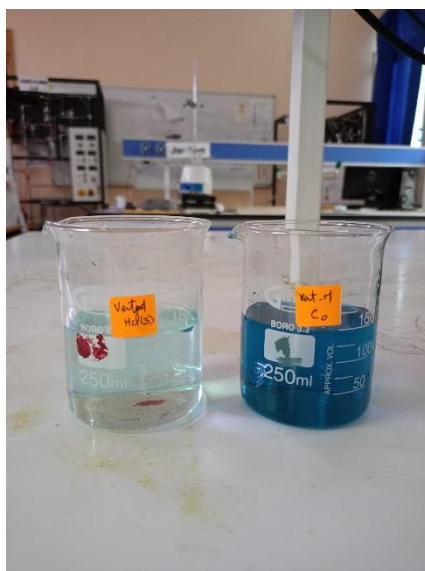


Figure. II.16 : Échantillons de solutions préparées pour l'étude expérimentale.

II.3.9. Étude de la force ionique

L'effet de la force ionique a été étudié en mélangeant des solutions de KCl à différentes concentrations avec la solution du colorant. Afin d'évaluer l'effet de la force ionique sur le processus étudié.

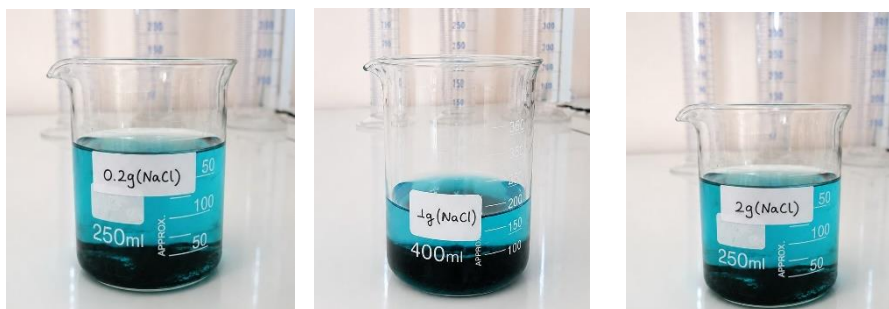


Figure II.17 : Effet de la force ionique ..

II.3.10. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) a été mise en œuvre afin d'identifier les phases cristallines présentes dans le matériau étudié. Cette technique repose sur l'irradiation d'un échantillon pulvérulent par un faisceau de rayons X monochromatique, suivie de l'enregistrement de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction (2θ). L'analyse des pics obtenus sur le diffractogramme permet de caractériser les différentes phases cristallines par comparaison avec les bases de données de référence. Dans ce contexte, λ représente la longueur d'onde du rayonnement X incident, tandis que θ correspond à l'angle de diffraction.

II.3.11. Analyse UV-Visible

L'analyse UV-Visible a mis en évidence une large bande d'absorption, révélant la présence de groupements fonctionnels susceptibles d'interagir avec les molécules de colorant.

La concentration de ces dernières a été déterminée à l'aide de la loi de Beer-Lambert, qui relie l'absorbance à la concentration de l'espèce absorbante

$$A = \log (I_0/ I) = k. C. l \quad \textbf{(III.4)}$$

Avec :

A : absorbance ;

I : intensité du faisceau émergent (A) ;

I_0 : intensité du faisceau incident (A) ;

K: coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($\text{l.cm}^{-1} \cdot \text{G}^{-1}$) ;

C : concentration massique du composé dosé (g/l) ;

l : épaisseur de la cuve (cm) ;



Figure II.18 : Spectrophotométrie UV-Visible

II.4. Essais d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans un bécher en verre de 250 mL, contenant 0,3 g de poudre de CC. Un volume de 200 mL de solution colorée de concentration initiale $C_0 = 10$ ppm a été utilisé. Le système a été maintenu sous agitation magnétique afin d'assurer un bon contact entre l'adsorbant et la solution.

Des prélèvements ont été faits à différents temps de contact (0 à 90 min) avec une seringue, puis centrifugés avant analyse par spectrophotométrie UV-Visible à λ_{max} .



Figure II.19 : Préparation des solutions de cristal violet et vert de malachite sous agitation.

II.4.1. Recherche des conditions optimales d'adsorption

Différents paramètres ont été examinés afin d'optimiser le processus appliqué pour l'élimination du colorant par le biomatériau.

Parmi lesquels :

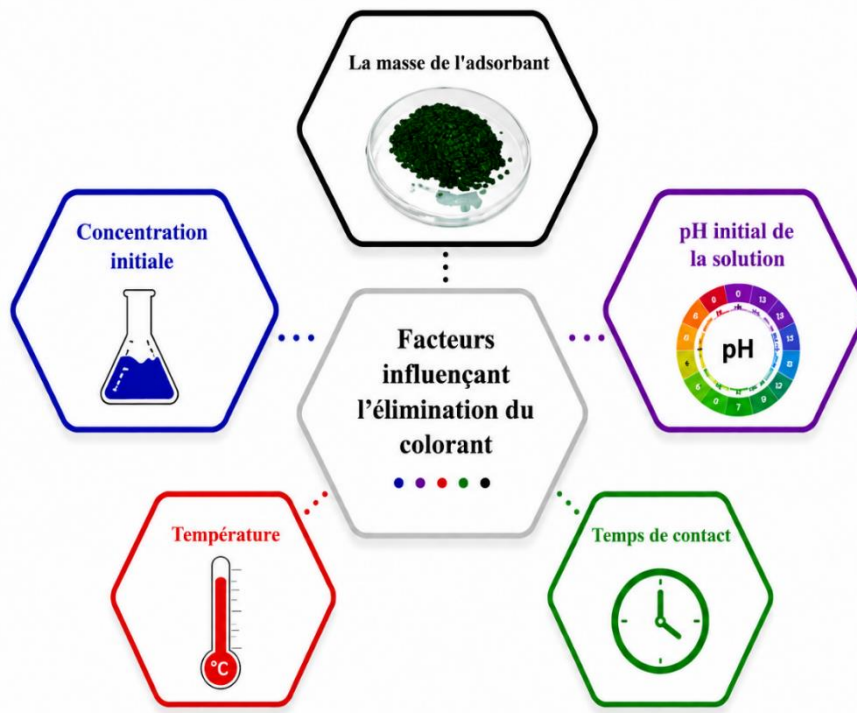


Figure II.20 : Les paramètres influençant l'élimination du vert de malachite.

II.4.1.1. L'effet de la masse d'adsorbant

La masse optimale d'adsorbant a été déterminée en faisant varier la quantité de matériau ajoutée à 200 mL de solution de vert de malachite (10 ppm). Les mélanges ont été maintenus à température ambiante sous agitation de 230 tr/min. Après équilibre, les prélèvements d'échantillons ont été analysés par spectrophotométrie UV-Visible.

II.4.1.2. L'effet du temps d'équilibre d'adsorption

L'effet du temps de contact a été étudié en mettant en contact la masse de la poudre de CC₁ avec 200 mL de solution de vert de malachite sous agitation. Des prélèvements effectués entre 2 et 90 min ont été analysés par spectrophotométrie UV-Visible jusqu'à l'obtention de l'équilibre.

II.4.1.3. L'effet du pH

L'influence du pH a été testée en mettant 0,3 g de poudre de coques en contact avec 200 mL de solution de vert de malachite à différents pH (2–12). Les mélanges ont été maintenus à température ambiante, puis analysés afin de déterminer le pH optimal d'adsorption.

II.4.1.4. L'effet de la température

On a étudié l'effet de la température entre 10 et 70 °C en mettant en contact 0,3 g de poudre de coques avec 200 mL de solution de vert de malachite (10 ppm). Puis analysés afin de déterminer la température optimale.

II.4.1.5. L'effet de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption

L'effet de la concentration initiale du vert de malachite a été étudié pour des solutions comprises entre 5 et 50 ppm. Un volume de 200 mL de chaque solution a été mis en contact avec 0,3 g de biomatériau sous agitation magnétique à 230 tr/min à température ambiante.

II.4.2. Analyse des données

II.4.2.1. Calcul de la Capacité d'adsorption

La quantité de colorant adsorbée par unité de masse de biomatériau est déterminée à l'aide de la relation suivante :

$$q_e = [(C_i - C_e) V] / m \quad (\text{II.3.1})$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

C_i : Concentration initiale du soluté (mg/L) ;

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/L) ;

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse d'adsorbant (g).

II.4.2.2 Calcul du Rendement d'adsorption

On peut également quantifier la quantité adsorbée par le pourcentage d'adsorption $R(\%)$. Le rendement d'élimination des colorants est donné par la relation suivante :

$$R(\%) = [(C_0 - C_e) / C_0] \times 100 \quad (\text{II.3.2})$$

Avec :

R (%) : le pourcentage de la quantité du colorant éliminé ;

C_0 : concentration initiale d'adsorbat (mg/L) ;

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

II.4.3. Tracé des isothermes d'adsorption

Les données expérimentales ont permis d'établir les isothermes d'adsorption et de déterminer la capacité d'adsorption maximale du biomatériau étudié.

II.4.3.1. Modélisation des isothermes

Les isothermes ont été interprétées à l'aide des modèles de Freundlich et de Langmuir. Le modèle de Langmuir.

II.4.3.2. Étude cinétique de l'adsorption

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre ont été confrontés, ce dernier décrivant de manière plus fidèle le comportement du processus étudié.

II.4.3.3. Etude thermodynamique

Étude thermodynamique : L'étude thermodynamique permet de déterminer la nature et la spontanéité du processus d'adsorption à partir des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH°). Elle permet également de savoir si le phénomène est endothermique ou exothermique.

II.5. Conclusion

Cette section présente les propriétés physico-chimiques du colorant vert de malachite, ainsi que les matériaux, le matériel et les protocoles expérimentaux et analytiques utilisés. Les différentes procédures mises en œuvre ont permis de définir les conditions expérimentales nécessaires à l'étude du comportement du colorant et de son élimination.

III.1. Introduction

Cette partie traite de l'utilisation de la coque de Castanea (CC) en tant que biomatériaux pour l'élimination du vert de malachite (VM) en solution aqueuse. Il montre les résultats de la caractérisation physicochimique du biomatériau pour identifier ses principales propriétés.

Il présente ensuite les résultats concernant le processus d'adsorption du colorant avec les paramètres étudiés incluent la masse d'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le pH et la température de la solution et sa modélisation à partir des isothermes de Langmuir et de Freundlich, ainsi que les études cinétiques et l'analyse thermodynamique. Enfin, ce chapitre présente les résultats de la régénération du biomatériau est réalisée afin d'évaluer la durabilité du procédé.

III.2. Caractérisation physico-chimique, structurale et de surface du biomatériau

La caractérisation du biomatériau s'appuie, dans ce cadre, sur des méthodes classiques (taux d'humidité, teneur en cendres, densité absolue et pH_{pzc}) et des techniques instrumentales (UV-Visible et DRX).

III.2.1. Mesure du taux d'humidité

On présente les résultats concernant le taux d'humidité de biomatériaux qui permet d'évaluer leur stabilité et leurs conditions de stockage.

Les résultats moyens d'humidité sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.1 : Le taux d'humidité du biomatériau

	Masse initiale (g)	Masse après séchage (g)	Humidité (%)
Biomatériau	5	4.5	11.0.1

Les résultats montrent une humidité de **11 %** dans le biomatériau (CC₁). La teneur en humidité est un paramètre important qui a un effet sur leurs performances d'adsorption. Un séchage approprié rend les sites actifs plus accessibles et une teneur en eau inférieure à 12 % est conseillée pour un stockage à long terme stable.

III.2.2. La teneur en cendres

La détermination de la teneur en cendre s'effectue selon la norme AFNOR (1970) qui consiste à détruire la matière organique par la technique de minéralisation sèche ou calcination qui consiste à brûler l'échantillon dans un four à moufle pour recueillir le résidu minéral gris blanchâtre.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.2 : Le taux de cendre du biomatériau

	Matière organique en (%)	La teneur en cendres en (%)
Biomatériau	98	2

La faible teneur en cendres observée traduit une prédominance de la fraction organique du matériau, favorable au développement de propriétés adsorbants.

III.2.3. La densité absolue

La densité absolue reflète la masse volumique réelle du matériau solide où on a trouvé que la densité absolue du biomatériau était de **1,29 g/cm³**. Cette valeur est caractéristique des biomatériaux d'origine végétale et reflète une structure favorable aux applications d'adsorption.

III.2.4. Le pH du Point de charge zéro

La figure suivante montre l'évolution de ΔpH en fonction du pH initial, qui a été utilisée pour déterminer le pH du point de charge zéro (pHpzc) du biomatériau. Afin de caractériser le comportement électrochimique de sa surface en milieu aqueux.

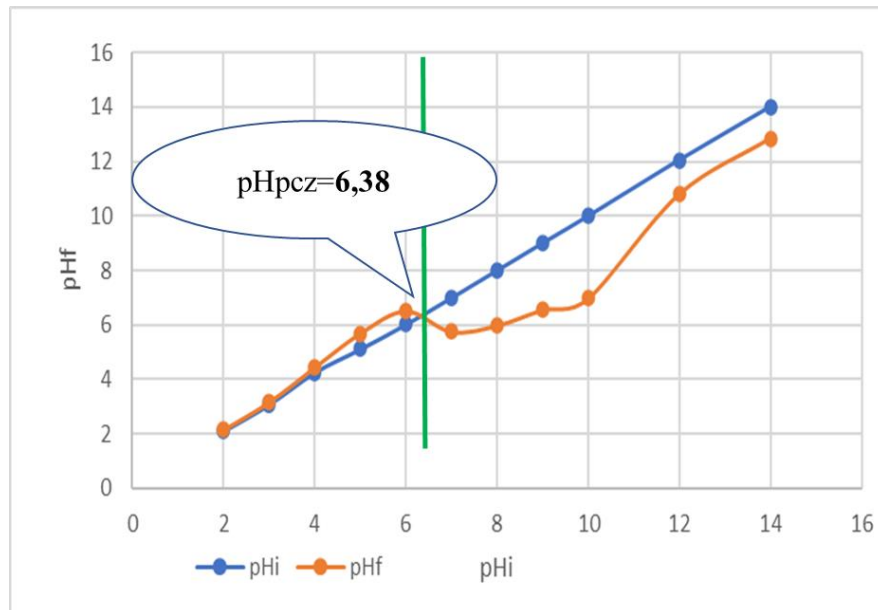


Figure III.1 : Le pH du Point de charge zéro pour le biomatériau étudié.

La valeur calculée est de **6,38** ce qui signifie que sous ce pH, la surface du matériau est globalement positive et qu'au-dessus elle devient négative.

III.2.5. Analyse diffraction des rayons X

Un spectre de DRX de l'échantillon CC₁ est présenté dans la figure III.2 :

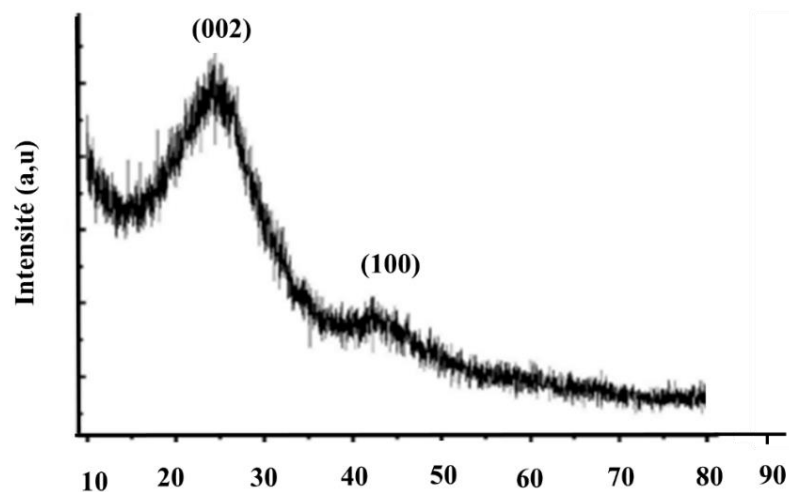


Figure III.2 : diffraction des rayons X du biomatériau étudié.

On observe sur le spectre de la figure III.2 des faibles intensités de pics, ce qui montre que le biomatériau a une structure amorphe. Cette structure amorphe, caractéristique favorable

à l'adsorption, suggère une surface désorganisée susceptible [1] de fournir davantage de sites d'adsorption, ce qui accroît leur efficacité en tant que biomatériaux.

III.2.6. Analyse UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est principalement utilisée pour une analyse quantitative et concerne l'absorption des rayonnements dans la région ultraviolette et visible. Le résultat est représenté ci-dessous figure III.3.

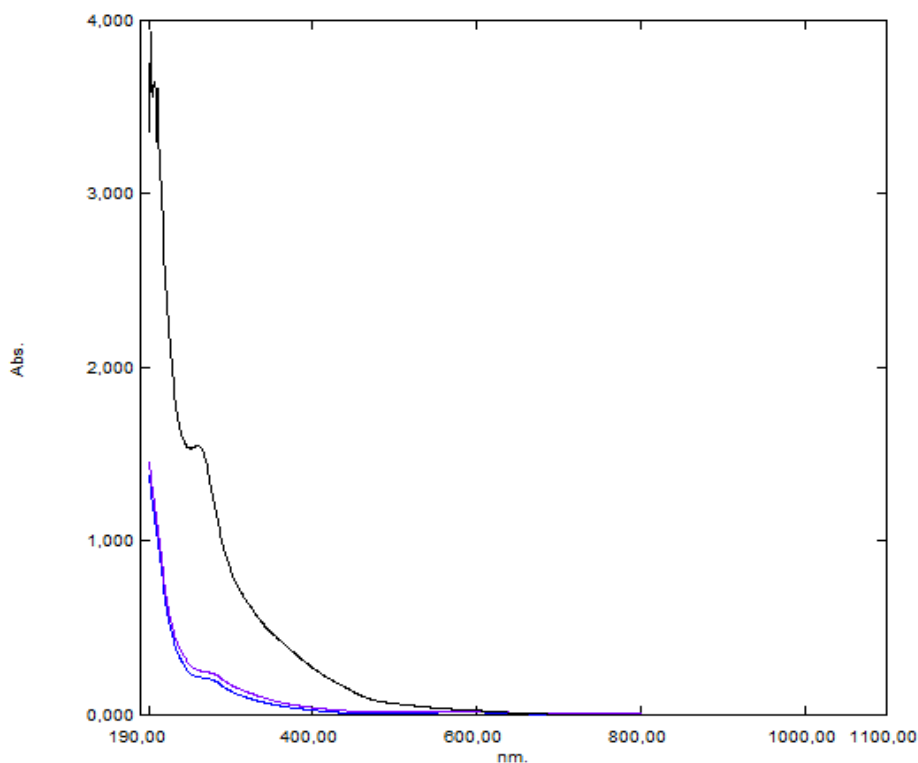


Figure III.3 : UV-Visible du biomatériau.

Comme la figure III.3 montre : l'extrait de biomatériau présent, dans son spectre UV-Visible, une bande d'absorption caractéristique comprise entre 250 et 280 nm, généralement attribuée aux transitions électroniques des structures aromatiques des composés phénoliques.

L'intensité de cette bande croît avec la concentration de l'extrait et décroît graduellement lors de sa dilution, sans que sa position spectrale change. Ce comportement montre une relation directe entre la concentration des espèces absorbantes et l'absorbance mesurée, confirmant la présence de composés phénoliques dans le biomatériau.

III.3. Évaluation des performances d'adsorption du biomatériau

L'utilisation du Coquille de Castanea (CC) comme biomatériau non modifié pour l'élimination du vert de malachite par adsorption.

III.3.1. Détection spectroscopique du colorant du vert de malachite

Le spectre d'absorption enregistrée par spectrométrie ultraviolet-visible d'une solution de VM a été obtenu par un balayage spectral entre 400 et 700 nm. On présente le spectre à la figure III.4.

Le vert de malachite absorbe les photons dans le domaine UV-Vis, et son spectre d'adsorption présente une longueur d'onde λ_{max} maximale située à environ 619 nm. Cette absorption est liée à la concentration du vert de malachite par la loi de Beer-Lambert. [2].

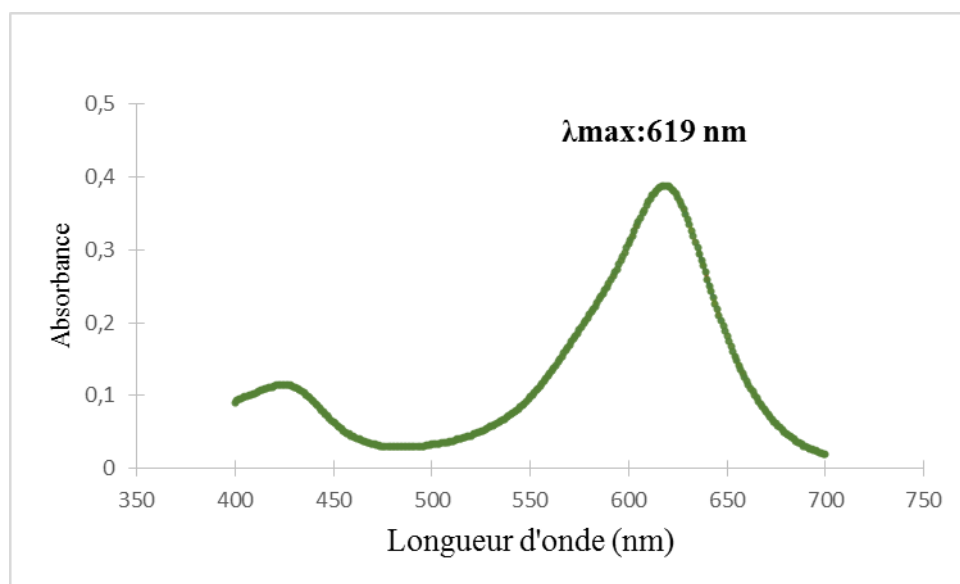


Figure III.4: Spectre d'absorption UV correspondant au pic du VM.

- ❖ La courbe d'étalonnage du Vert de malachite, établies et validées dans la section précédente, ont été utilisées comme référence pour le traitement des données expérimentales d'adsorption. Fig.III.4.

III.3.2. Essai d'adsorption du vert de malachite

L'évaluation des performances du biomatériau CC pour l'élimination du vert de malachite en solution aqueuse. L'influence de différents paramètres opératoires a été examinée afin d'optimiser le procédé.

III.3.2.1. Influence de la taille des particules

Deux fractions du biomatériau, désignées CC₁ et CC₂, ont été testées afin d'évaluer l'influence de la granulométrie sur les performances d'adsorption. Les résultats ont montré que la fraction CC₁ était la plus efficace pour éliminer le vert de malachite ; c'est pourquoi elle a été sélectionnée pour les expériences suivantes

Les résultats sont illustrés par la figure III.5.

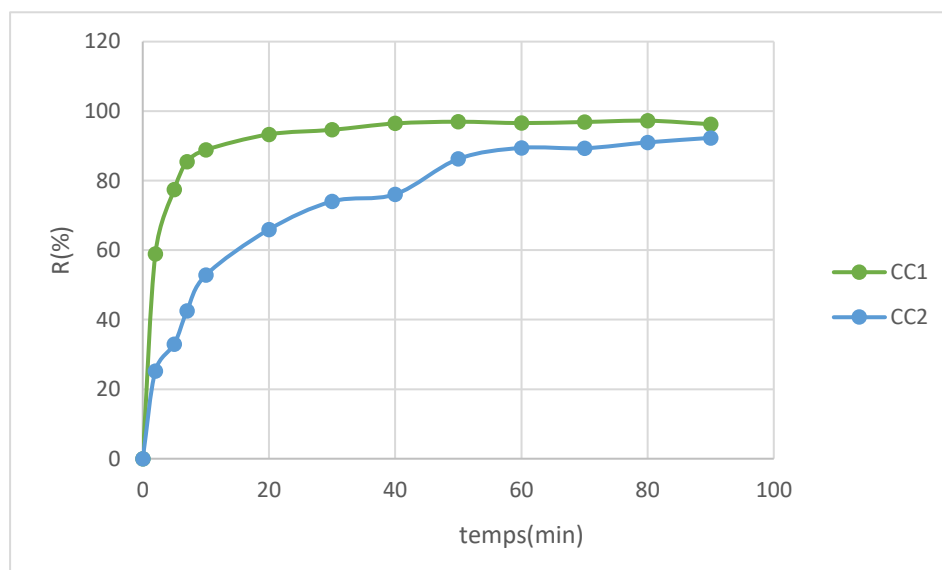


Figure III.5 : Évolution du rendement d'élimination du vert de malachite pour les deux tailles du biomatériau.

Les résultats cinétiques indiquent que CC₁ est plus performant que CC₂ pour éliminer le vert de malachite. On obtient un rendement d'environ 98 % dès 30 min qui reste constant jusqu'à 90 min alors que CC₂ ne dépasse pas 85 % sur la même période.

L'étude de l'influence de la taille des particules du CC sur la capacité d'adsorption du MV montre que ce paramètre est important pour l'efficacité du bioadsorbant. En effet, plus les particules sont petites, plus la surface spécifique disponible est grande, ce qui favorise une meilleure adsorption.

III.3.2.2. Performance du biomatériau vis-à-vis de deux colorants

L'adsorption du biomatériau CC₁ a été évaluée vis-à-vis de deux colorants organiques : le **Cristal violet** et le **Vert de malachite**.

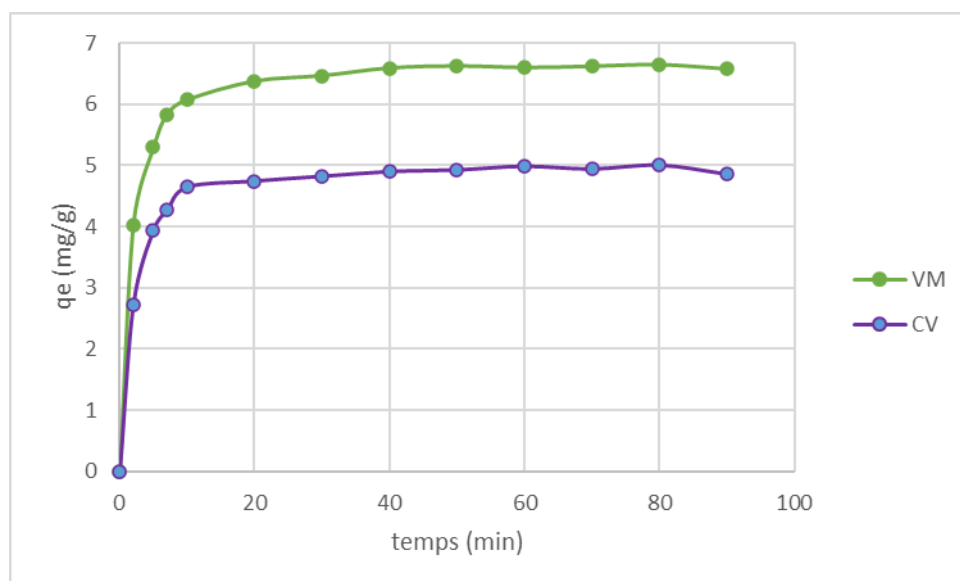


Figure III.6 : Cinétique comparative d'adsorption du Vert de Malachite et du Cristal Violet.

La figure III.6 met en évidence une efficacité d'adsorption élevée du biomatériau pour les deux colorants cationiques avec de forts rendements, respectivement de l'ordre de 97 % et 83 %. Ces résultats valident le potentiel du biomatériau pour l'élimination des colorants présents dans les eaux usées, dans une perspective de valorisation des matériaux naturels et de protection de l'environnement.

Compte tenu des résultats obtenus, les essais d'adsorption ont été poursuivis uniquement avec le méthyle violet (MV), en vue d'optimiser les paramètres influençant le processus d'adsorption.

III.3.3. Recherche des conditions optimales d'adsorption

Pour optimiser le processus d'adsorption du colorant sur le biomatériau CC₁, les paramètres suivants ont été examinés :

III.3.3.1. Effet de la masse de l'adsorbant

Dans le but d'étudier l'influence de la masse du CC₁ sur le processus d'adsorption, différentes quantités ont été testées (0.1 à 1 mg). Les résultats obtenus sont reportés sur la figure suivante :

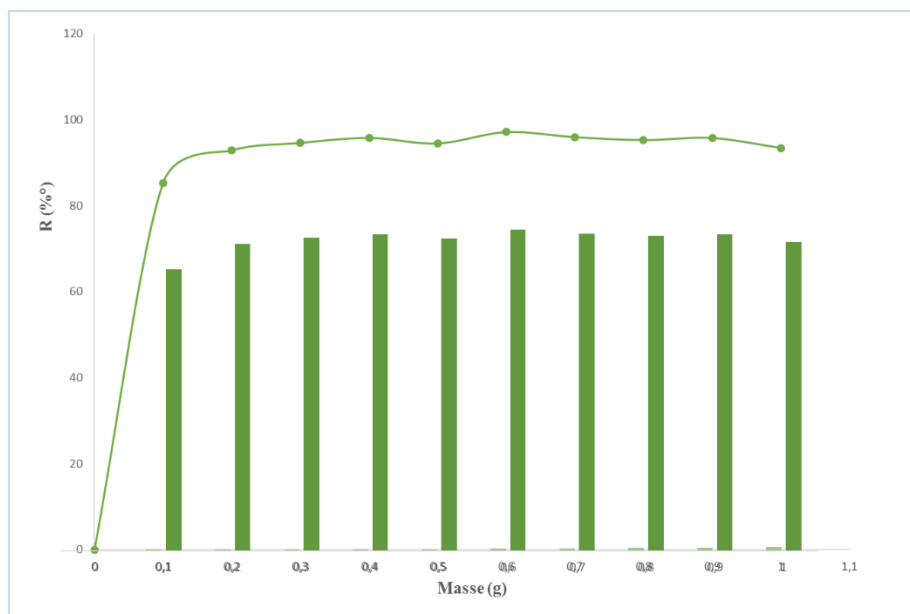


Figure III.7 : Effet de la masse de biomatériau étudié sur le rendement d'élimination du VM.
($V = 200$ ml ; $C_0 = 10$ ppm ; $v = 230$ tr. min^{-1} ; $\text{pH} = \text{pH}_{\text{libre}}$; $T = \pm 21^\circ\text{C}$)

Les résultats présentés dans la Figure III.7 montrent que le rendement d'élimination du VM augmente avec la masse de biomatériau testé, atteignant une valeur maximale de 97%, jusqu'à un seuil au-delà duquel aucune amélioration significative n'est observée. Cette évolution est due à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant, ce qui favorise l'adsorption d'une plus grande quantité de colorant [4-6]. Cependant, à des masses plus importantes, on peut avoir une saturation de la solution avec encombrement des sites actifs et agglomération des particules [7,8].

Bien que l'augmentation de la masse au-delà de 0,2 g n'entraîne qu'un gain marginal du rendement d'adsorption, la masse de 0,3 g a été retenue comme valeur optimale, puisqu'elle correspond à la plus grande efficacité d'élimination obtenue expérimentalement. Elle fut donc retenue pour tous les essais suivants. Pour assurer des conditions opératoires optimales.

III.3.3.2. Effet du temps de contact d'adsorption

Les résultats ont été représentés graphiquement dans la figure III.8.

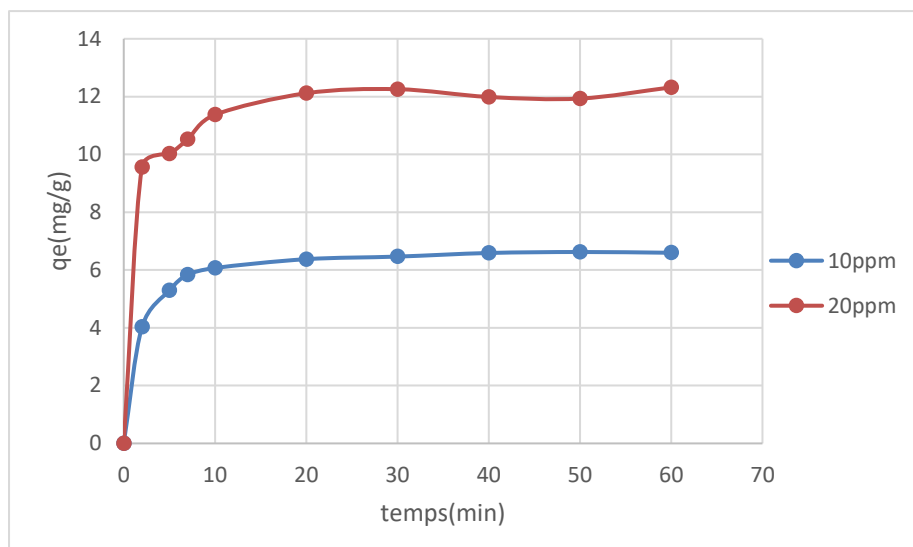


Figure III.8 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de VM à deux concentrations sur le biomatériau étudié. ($V = 200 \text{ ml}$; $v = 230 \text{ tr. min}^{-1}$; $\text{pH} = \text{pH}_{\text{libre}}$; $m = 0.3 \text{ g}$; $T = \pm 21^\circ\text{C}$)

L'adsorption du VM sur le biomatériau en fonction du temps de contact permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption entre le biomatériau et colorant. L'effet du temps de contact sur l'élimination du VM a été étudié sur une plage de 0 à 90 min, pour deux concentrations initiales en VM (10 et 20 mg/L), dans des conditions opératoires constantes.

Les résultats de la Figure III.8 indiquent que l'adsorption est rapide au début, puis elle ralentit progressivement pour se stabiliser à l'approche de l'équilibre, qui est atteint entre 40 et 90 min pour les différentes concentrations étudiées. Cette cinétique rapide au début du processus s'explique par la disponibilité élevée des sites actifs à la surface du biomatériau [3]. Par la suite, la réduction de la vitesse d'adsorption est due à la saturation progressive des sites disponibles ainsi qu'à la diffusion plus lente des espèces dissoutes dans les pores de l'adsorbant.

III.3.3.3. Effet de la concentration initiale du VM

L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du VM est présentée dans la Figure III.9.

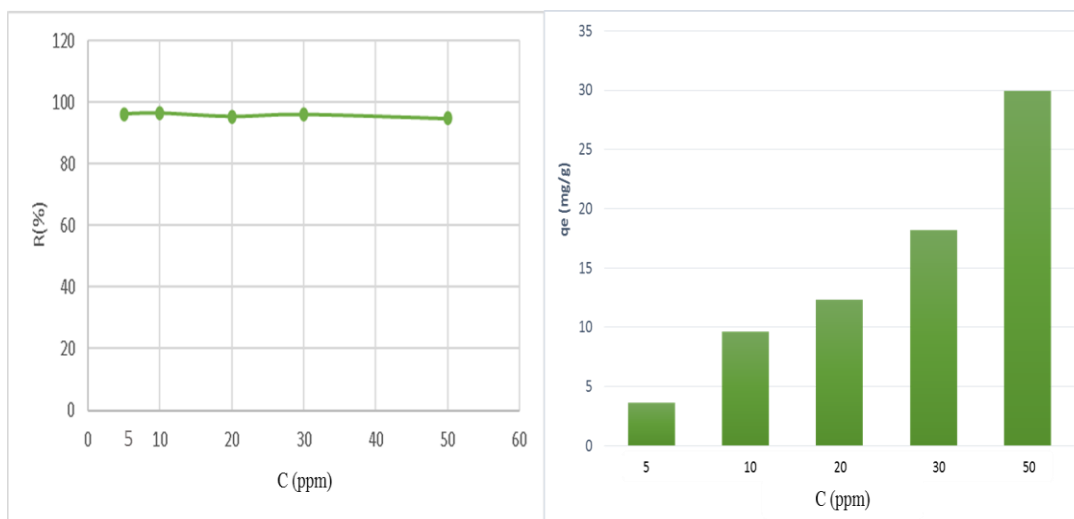


Figure III.9 : Effet de la concentration initiale du VM sur biomatériau étudié.

($V = 200$ ml ; $v = 230$ tr. min^{-1} ; $m = 0.3$ g ; $\text{pH} = \text{pH}_{\text{libre}}$; $T = \pm 21^\circ\text{C}$)

Les résultats montrés sur la Figure III.9 indiquent que le rendement d'élimination du colorant reste élevé et assez constant sur l'ensemble de la gamme de concentrations initiales étudiée (5 à 50 mg/L), avec seulement de petites variations aux concentrations les plus fortes. Cette stabilité met en évidence la forte affinité du matériau pour le colorant ainsi que la disponibilité d'un nombre suffisant de sites actifs pour maintenir une adsorption efficace malgré l'augmentation de la concentration initiale [9].

Par ailleurs, l'augmentation de la concentration favorise le transfert des molécules de colorant vers la surface de l'adsorbant, ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption. Ces résultats mettent en évidence les bonnes performances du matériau et sa capacité à traiter efficacement des solutions contenant différentes charges polluantes [10].

III.3.3.4. Effet de la température

L'objectif de l'étude de l'effet de la température est d'améliorer la compréhension de l'influence de ce paramètre sur les interactions matériau–colorant ainsi que sur les performances d'adsorption du biomatériau. À cet effet, des expériences ont été menées entre 10 et 70 °C dans les conditions optimales d'adsorption. L'évolution du rendement d'élimination du VM en fonction de la température est illustrée par la figure III.10.

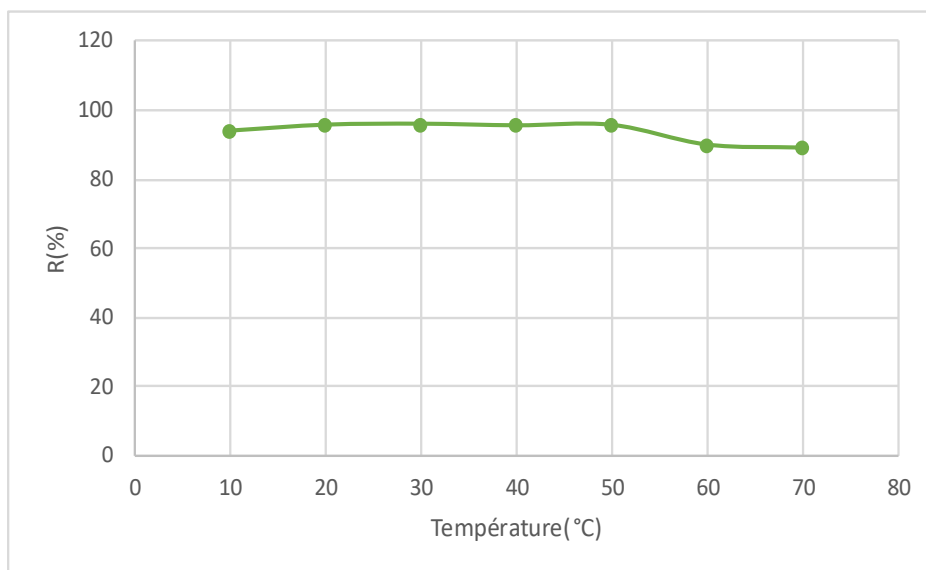


Figure III.10 : Influence de la température sur l'adsorption du VM.

(V= 200 ml ; $C_0=10$ ppm $v=230$ tr. min^{-1} ; $m=0.3$ g ; pH= pH libre)

Le rendement d'élimination reste élevé aux températures (10, 20, 30, 40 et 50°C) et atteint son maximum à 20 °C (96 %). L'augmentation de la température entraîne une baisse progressive de l'adsorption, traduisant le caractère exothermique du processus [11,12].

III.3.3.5. Influence du pH

La figure III.11 montre les variations du rendement d'élimination du VM en fonction du pH.

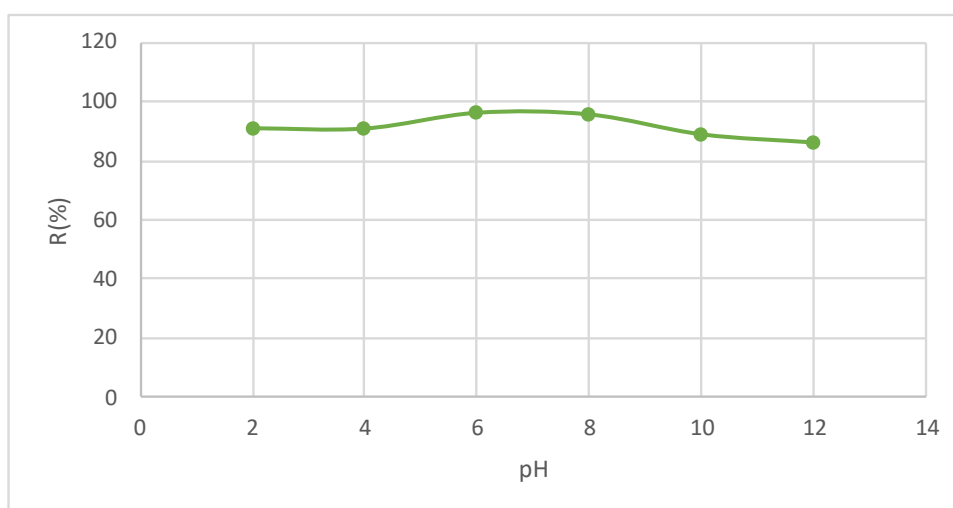


Figure III.11 : Influence du pH sur VM

(V= 200 ml ; $C_0=10$ ppm $v=230$ tr. min^{-1} ; $m=0.3$ g ; $T= \pm 21^\circ\text{C}$)

Les variations de la figure III.11 montrent que le rendement d'élimination du Vert Malachite augmente légèrement avec le pH, il passe de 90 % à pH 2 à 96 % à pH 6 puis il diminue progressivement pour atteindre 86 % à pH 12. Le rendement maximal observé à pH 6 est en accord avec la valeur du pH_{pzc} déterminée précédemment, suggérant que les interactions entre la surface du biomatériau et VM sont favorisées au voisinage de ce point.

Les rendements demeurent toutefois élevés sur toute la gamme de pH étudiée, confirmant la bonne efficacité du biomatériau. Sur la figure III.11 sont reportées la courbe d'élimination du VM en fonction du pH.

III.3.4. Effet de la force ionique

La figure III.12 illustre les variations du rendement d'élimination du VM pour les 03 concentrations de KCl (0,2 g, 1 g et 2 g).

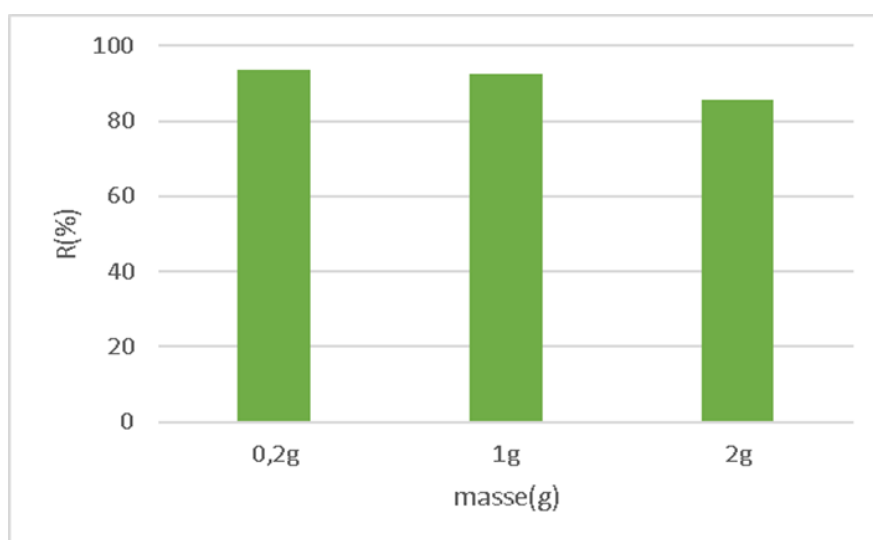


Figure III.12 : Effet de la force ionique sur le rendement d'élimination du VM.

Le rendement d'élimination du colorant, de 96 % en absence de KCl, diminue légèrement avec l'ajout de KCl et l'augmentation de sa concentration. Cette évolution met en évidence l'effet de la force ionique sur les interactions électrostatiques entre le biomatériau et le colorant [13,14]. Toutefois, la variation reste limitée, ce qui suggère l'implication d'autres mécanismes d'adsorption.

III.3.5. Effet de la calcination sur l'élimination du colorant.

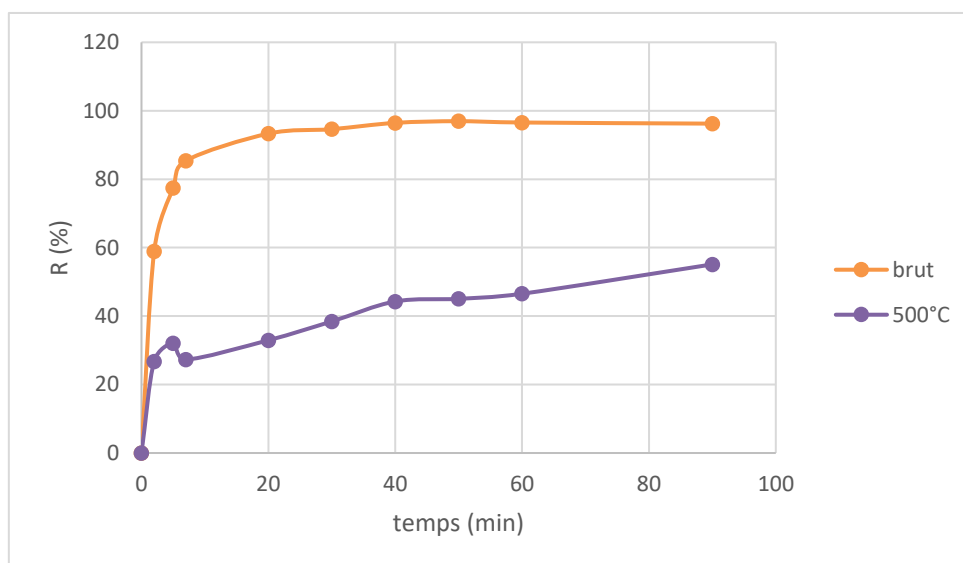


Figure III.13 : Effet de la calcination à 500 °C sur l'élimination du VM.

Lorsque le matériau est calciné à 500 °C, le rendement d'adsorption du colorant chute fortement, passant de 97 % pour le matériau brut à 50 %. Cette diminution serait due à la dégradation des groupes fonctionnels de surface et à la modification des sites actifs impliqués dans l'adsorption. Nos résultats corroborent ce qui est décrit dans la littérature [15,16], la performance des biomatériaux dépend fortement de la conservation de leurs fonctions à la surface après traitement thermique.

III.3.6. Évaluation de la réutilisabilité de matériau.

Afin d'évaluer la capacité de réutilisation du matériau, le rendement d'élimination du VM a été suivi au cours de trois cycles successifs de régénération. La figure III.14 présente ces résultats.

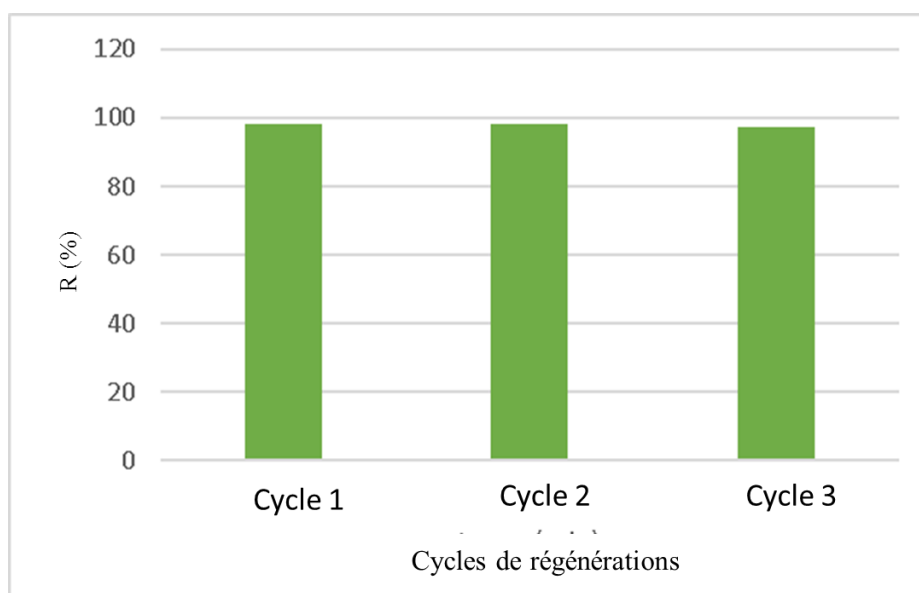


Figure III.14 : Rendement d’adsorption en fonction des cycles de régénération.

Après trois cycles de régénération du matériau à l'aide d'une solution de HCl, on observe une stabilité remarquable des performances, les rendements donnent soit des valeurs très proches de celle du biomatériau neuf.

Ces résultats indiquent une bonne capacité de désorption du colorant en milieu acide et confirment la bonne réutilisabilité du ce biomatériau pour plusieurs cycles d’adsorption.

III.3.7. Modélisation de l’équilibre d’adsorption

L’analyse des isothermes d’adsorption permet d’évaluer la capacité du biomatériau à retenir le VM et de mieux comprendre le mécanisme d’interaction entre le colorant et la surface de biomatériau dans les conditions expérimentales étudiées.

La figure III.15 présente l’évolution de la capacité d’adsorption à l’équilibre (q_e) en fonction de la concentration d’équilibre (C_e) du VM sur CC₁.

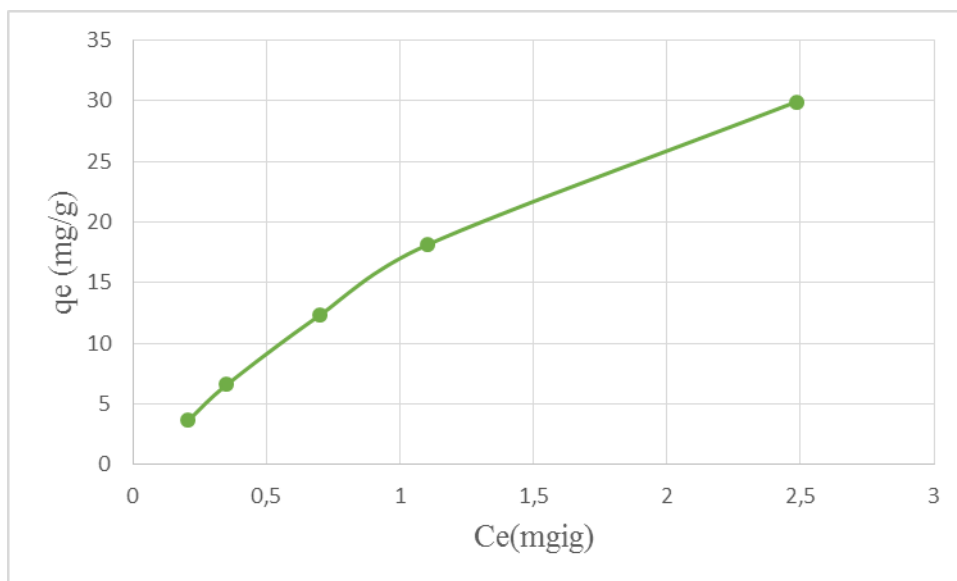


Figure III.15 : Isotherme d'adsorption de VM sur le biomatériau CC₁.

(V= 200 ml ; t_{eq} =40 min, v =230 tr. min⁻¹ ; m=0.3g ; pH=6 ; T= ±21°C)

La courbe expérimentale $q_e = f(C_e)$ présente une augmentation progressive de la capacité d'adsorption avec la concentration à l'équilibre du VM. Ce comportement suggère une isotherme de type L selon la classification de Giles [17], traduisant une bonne affinité du colorant pour la surface du matériau dans le domaine de concentrations étudié.

La capacité d'adsorption atteint une valeur maximale de 30 mg/g dans les conditions expérimentales considérées.

III.3.8. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les données d'équilibre ont été exploitées à l'aide des modèles de Langmuir et de Freundlich afin de caractériser le processus d'adsorption du VM.

Les paramètres des isothermes ont été déterminés à partir des représentations linéaires de $C_e/q_e = f(C_e)$ et de $\ln q_e = f(\ln C_e)$, respectivement. Les constantes caractéristiques de chaque modèle ont ainsi été calculées et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.3.

Les figures III.16 et III.17 présentent les isothermes d'adsorption selon les modèles de Freundlich et Langmuir.

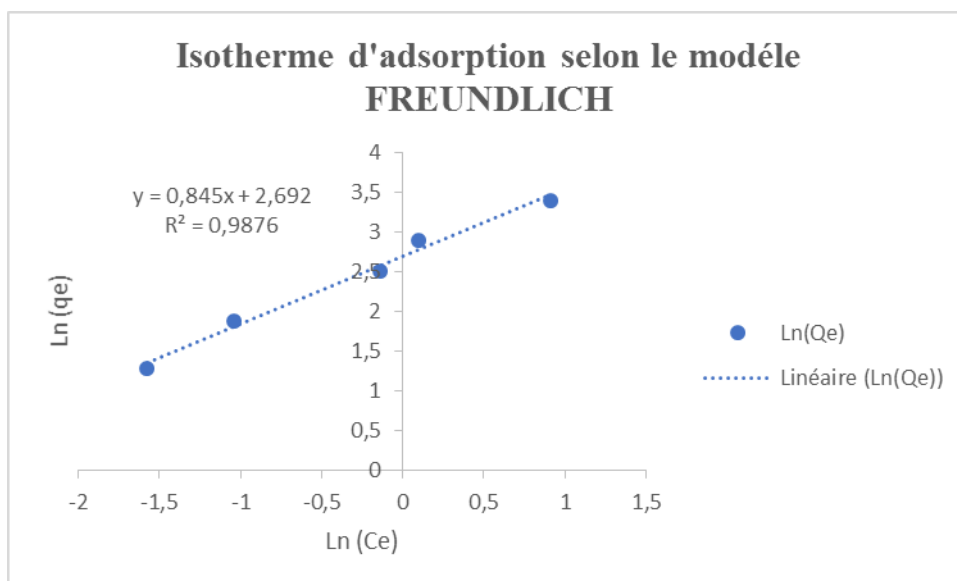


Figure III.16 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

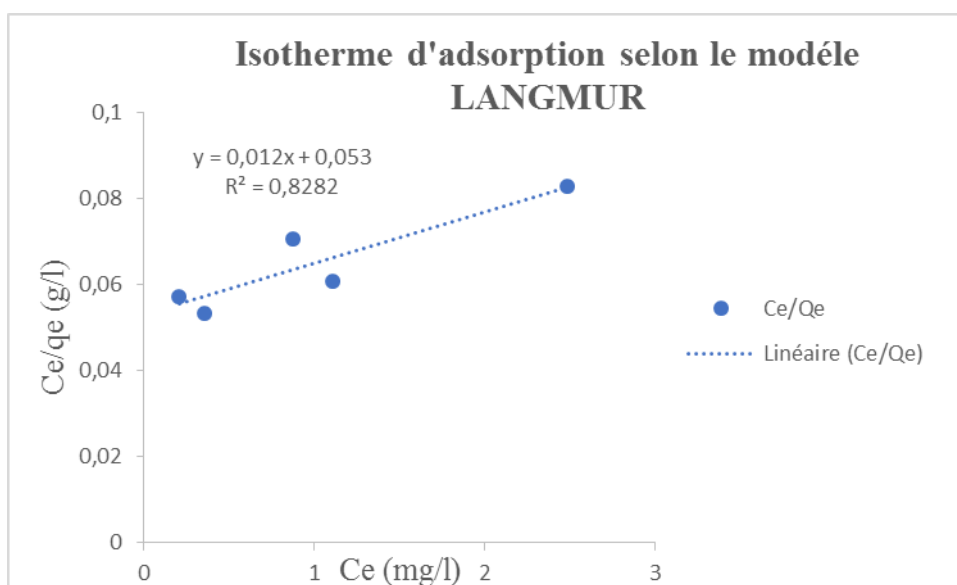


Figure III.17 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

Afin d'évaluer la qualité de l'ajustement des modèles d'isothermes aux données expérimentales, plusieurs critères statistiques ont été utilisés, notamment le coefficient de détermination (R^2), le pourcentage moyen d'erreur (RMSE) et le test du chi carré (X^2).

Tableau III.3: Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du VM sur les CC₁.

Paramètres	Freundlich	Langmuir
Équation linéaire	$C_e/q_e = aC_e + b$	$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$
K_F (mg/g)	14.76	-
n_F	1.1834	-
$1/n$	0.845	-
R^2	0.988	0.828
$q_{\max}$ (mg/g)	-	83.33
K_L (l/mg)	-	0.23
X^2	0.307	0.496
RMSE	1.343	0.929

Les résultats obtenus pour l'adsorption du colorant sur le biomatériau montrent que le modèle de **Freundlich** décrit mieux aux données expérimentales que le modèle de Langmuir, avec un coefficient de détermination élevé (**$R^2 = 0,988$**), indiquant une bonne adéquation du modèle. Suggérant une adsorption sur une surface hétérogène avec possibilité de formation de multicouches.

La valeur de **$n_F=1,183$** confirme le caractère favorable du processus d'adsorption, tandis que la constante **$K_F=14,76$** traduit une bonne affinité du biomatériau pour le colorant.

Les faibles valeurs de RMSE (représentant l'erreur moyenne entre les valeurs expérimentales et calculées) et de X^2 (mesurant l'écart entre les capacités d'adsorption expérimentales et théoriques) obtenues pour les deux modèles indiquent un bon accord entre les valeurs expérimentales et celles prédites [18,19].

III.3.9. Étude cinétique de l'adsorption du VM sur le biomatériau CC₁.

L'étude cinétique de l'adsorption permet de mieux comprendre le mécanisme qui régit le processus d'élimination du colorant.

Pour ce travail, les modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre ont été appliqués à la modélisation des données expérimentales afin d'identifier le modèle le mieux représentant le comportement cinétique du processus. La qualité des ajustements a été évaluée

à l'aide du coefficient de détermination R^2 , dont une valeur proche de l'unité indique une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique.

Les résultats de l'application des deux modèles cinétiques sont présentés dans les figures III.18 et III.19.

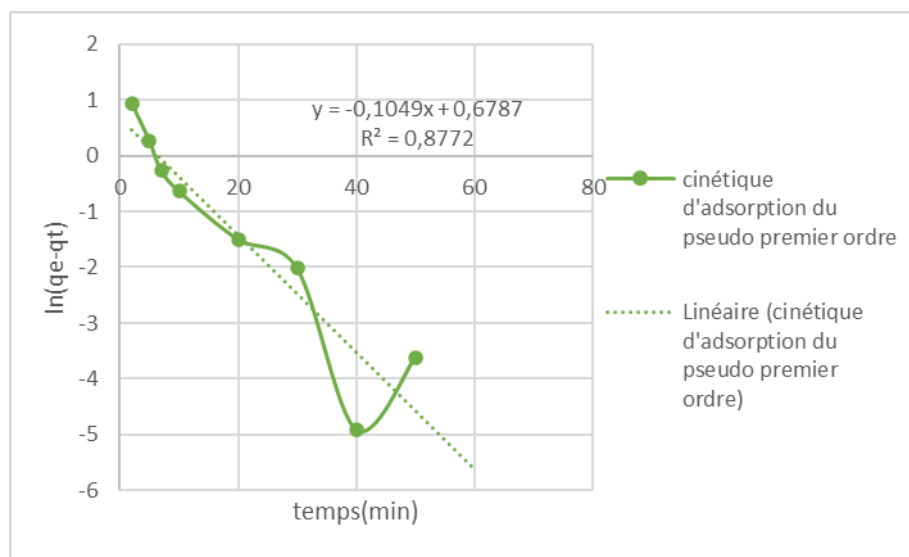


Figure III.18 : Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du VM sur biomatériau.

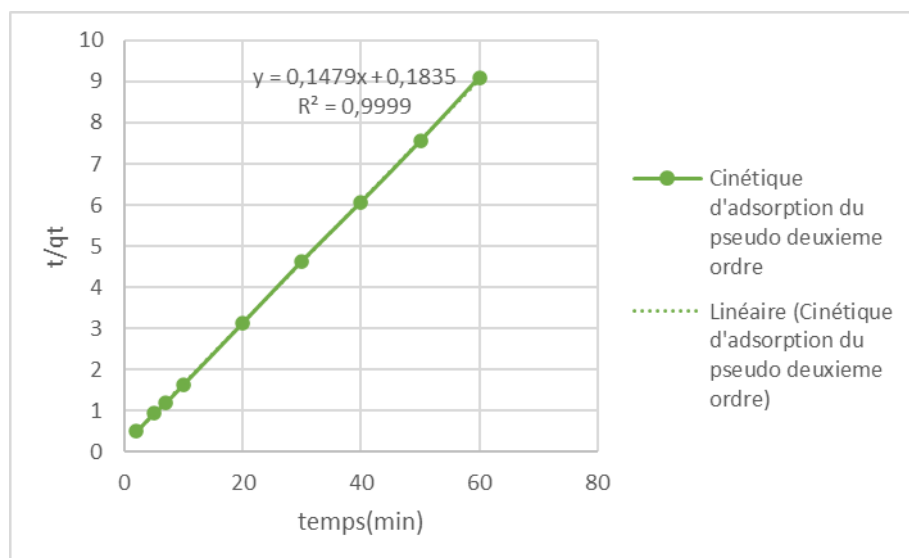


Figure III.19 : Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre du VM sur biomatériau.

Les constantes cinétiques et les valeurs de coefficients de corrélation R^2 correspondant à chaque modèle sont rassemblées dans le tableau III.4. Ainsi que

Tableau III.4 : Paramètres obtenus pour les deux modèles cinétiques étudiés.

Biomatériau	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
	K_1 (1/min)	q_{ecal} (mg/g)	R^2	K_2 (g/mg min)	q_{ecal} (mg/g)	R^2
CC₁	-0,1049	1,97	0,8772	0,1479	6,76	0,9999

Les résultats montrent que le modèle cinétique pseudo-deuxième ordre est bien vérifié, ce que confirme la valeur très élevée du coefficient de régression linéaire ($R^2 = 0,999$). Cette excellente correspondance entre les données expérimentales. Ce qui confirme que ce modèle décrit bien la cinétique du processus.

Ainsi que les valeurs de la capacité d'adsorption à l'équilibre, obtenues théoriquement à partir du modèle du pseudo-second ordre pour une concentration initiale $C_0=10\text{ppm}$, sont très proches des valeurs mesurées expérimentalement.

III.3.10. Les paramètres thermodynamiques

On a utilisé les données expérimentales d'élimination du VM sur le biomatériau, obtenues à différentes températures, pour déterminer les paramètres thermodynamiques à partir des équations de Van't Hoff. Cette analyse permet de comprendre l'effet de la température sur l'adsorption ainsi que la nature thermodynamique du processus étudié.

La figure suivante montre le tracé $\ln KD = f(1/T)$ qui 'il donne une droite de pente ($-\Delta H^\circ / R$) et d'ordonnée ($\Delta S^\circ / R$) [20].

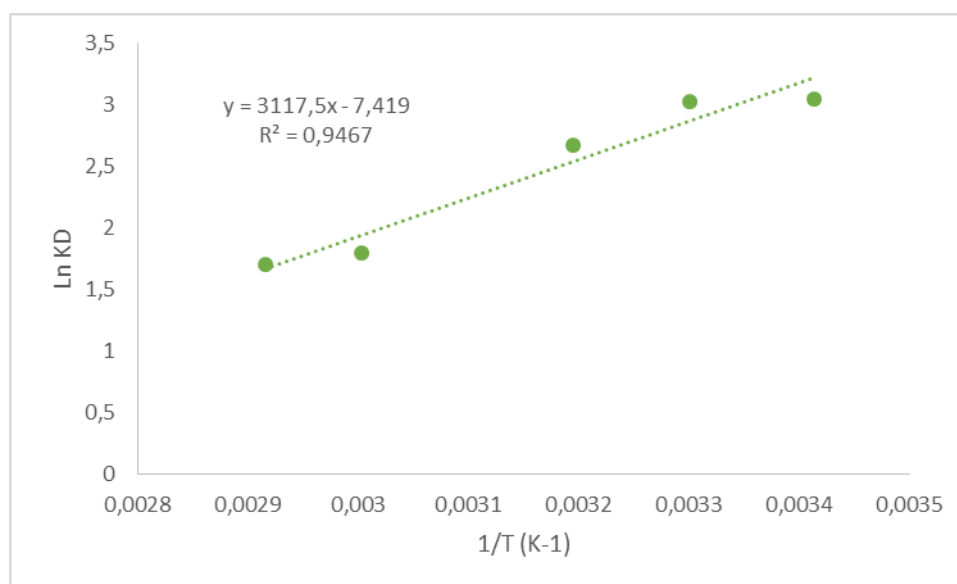


Figure III.20 : Variation de la constante de distribution avec la température d'élimination VM sur biomatériau.

A partir de la figure III.20 : représentant l'évolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, nous a permis de déduire les grandeurs thermodynamiques : l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) et la variation d'enthalpie (ΔH°) relatives au processus étudié qui sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.5 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la vert malachite sur le CC₁

Biomatériau	T(K)	ΔH° (kJ/mole)	ΔG° (kJ/mole)
CC ₁	293	-25,918	-7,436
	303		-7,621
	313		-6,953
	323		-4,967
	333		-4,846

D'après le tableau : une valeur négative d'enthalpie standard ΔH° ($\Delta H^\circ < 0$) signifie que le phénomène est exothermique [21], c'est-à-dire qu'il libère de la chaleur et est favorisé à basse température.

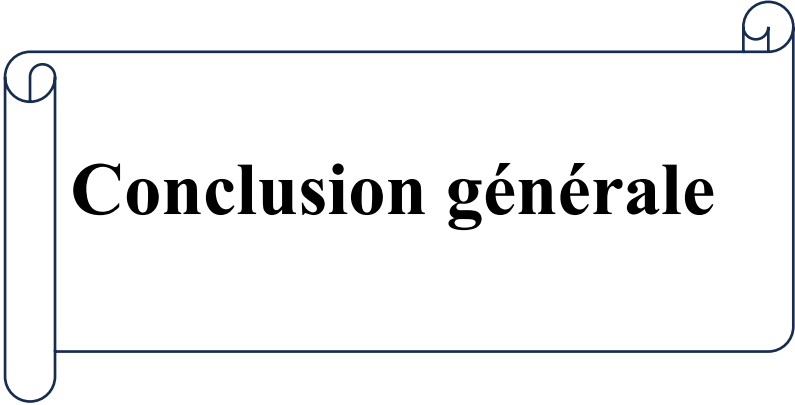
Ainsi que une valeur négative de l'énergie libre de Gibbs standard ΔG° ($\Delta G^\circ < 0$) indique un processus spontané [22] et thermodynamiquement favorable dans les conditions expérimentales étudiées.

III.4. Conclusion

Le biomatériau étudié présente de bonnes performances d'élimination du colorant VM, dans les conditions opératoires étudiées, ainsi que avec une bonne régénérabilité sans perte notable d'efficacité après plusieurs cycles. Les résultats cinétiques montrent que le processus suit le modèle du pseudo-deuxième ordre, tandis que les isothermes sont bien décrites par le modèle de Freundlich. L'étude thermodynamique confirme enfin que le processus est spontané et exothermique.

- [1] **B. Çiçek Özkan and M. Güner**, “Isolation, characterization, and comparison of nanocrystalline cellulose from solid wastes of horse chestnut and chestnut seed shell,” *Cellulose*, vol. 29, no. 12, pp. 6629–6644, 2022.
- [2] **D. B. Rodrigues, L. Veríssimo, T. Finimundy**, et al., “Chemical and bioactive screening of green polyphenol-rich extracts from chestnut by-products: An approach to guide the sustainable production of high-added value ingredients,” *Foods*, vol. 12, no. 13, p. 2596, 2023.
- [3] **A. Iddou**, *Modification thermique, chimique et application d’une argile de type 1:1 à la coadsorption de colorants*, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, Mostaganem, Algérie, 2016.
- [4] **O. A. Adelaja, B. R. Babaniyi, S. A. Aransiola**, et al., “Biosorption of dyes in wastewater using chitosan/polyethylene nanoparticle as adsorbent,” *Discover Catalysis*, vol. 1, no. 1, p. 3, 2024.
- [5] **A. Hamdoud and A. Salhi**, *Étude bibliographique sur l’adsorption de quelques colorants par des bioadsorbants*, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah, Ouargla, Algérie.
- [6] **F. Bendjeddou and F. Ghalem**, *Optimisation de la capacité d’adsorption des résidus de coquilles d’œufs pour la purification des eaux usées*, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université de Bordj Bou Arreridj, Algérie, 2024.
- [7] **L. Nadj**, *Adsorption d’un colorant azoïque par du charbon actif*, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université de Bordj Bou Arreridj, Algérie, 2025.
- [8] **A. Laouar, C. L. Oulad Kouider and E. K. Moulai**, *Élimination d’un colorant textile (vert de malachite forme oxalate) par un matériau (MAGADIITE-Na)*, Thèse de doctorat, Université de Ghardaïa, Algérie, 2025.
- [9] **L. Naidja**, *Élimination du colorant Orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption*, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, Constantine, Algérie, 2010.
- [10] **M. Bendjelloul**, et al., *Mise en œuvre d’un déchet agroalimentaire pour l’optimisation de ses performances d’adsorption de matières organiques récalcitrantes en milieu aqueux*, Thèse de doctorat, Département des Sciences Biologiques, 2024.
- [11] **M. Zamouche**, *Utilisation d’un nouveau sorbant à faible coût, les pommes de cèdre, pour l’enlèvement d’un colorant cationique à partir de solutions aqueuses*, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie, 2010.

- [12] **H. Alkhalidi, S. Alharthi, S. Alharthi**, et al., “Sustainable polymeric adsorbents for adsorption-based water remediation and pathogen deactivation: A review,” *RSC Advances*, vol. 14, no. 45, pp. 33143–33190, 2024.
- [13] **H. A. Altaieb**, “Effective removal of hazardous cationic dye from polluted water using sulfonated copolymer hydrogel: Synthesis, nonlinear isotherm, and kinetics investigation,” *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 28, no. 3, p. 101852, 2024.
- [14] **M. Cetina, P. Mihovilović, A. Pešić**, et al., “Influence of ionic strength and temperature on the adsorption of Reactive Black 5 dye by activated carbon: Kinetics, mechanisms and thermodynamics,” *Molecules*, vol. 30, no. 12, p. 2593, 2025.
- [15] **G. Crini, A. E. Sainte-Marie, S. Rocchi**, et al., “Simultaneous removal of five triazole fungicides from synthetic solutions on activated carbons and cyclodextrin-based adsorbents,” *Heliyon*, vol. 3, no. 8, 2017.
- [16] **K. Y. Foo and B. H. Hameed**, “An overview of dye removal via activated carbon adsorption process,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 19, nos. 1–3, pp. 255–274, 2010.
- [17] **Z. Oulad Laid and H. Oulad Heddar**, *Valorisation d’un déchet agricole local : Application environnementale par adsorption d’un colorant*, Thèse de doctorat, Université de Ghardaïa, Algérie, 2024.
- [18] **S. Benaoune**, *Étude expérimentale et modélisation de l’élimination des polluants organiques dans les effluents liquides industriels*, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences et de la Technologie, 2025.
- [19] **A. Khedda and K. Maziri**, *Étude de la cinétique et des isothermes d’adsorption du bleu de méthylène sur les nanotubes d’halloysite*, Mémoire de master, 2019.
- [20] **A. Diop, M. Faye, D. Diedhiou**, et al., “Valorisation des coques de graines de neem (*Azadirachta indica* A. Juss) comme bioadsorbant : Application à l’élimination d’un colorant (bleu de méthylène),” *Afrique Science*, vol. 20, no. 6, pp. 100–120, 2022.
- [21] **I. Djebrit, B. Boudjerada and D. Bentarfa**, *Élimination d’un polluant organique par adsorption sur charbon actif préparé à partir des fibres de palmier dattier*, Thèse de doctorat, Université de Ghardaïa, Algérie, 2025.
- [22] **A. Guendouz, N. Sayoud and C. Darnane**, *Élimination d’un colorant textile en solution aqueuse par adsorption sur résine macroporeuse*, Thèse de doctorat, Université de Jijel, Algérie, 2025.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and horizontal strips at the top and bottom, all featuring a rolled-up edge design.

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans une démarche de gestion durable des biomasses résiduelles et de protection de l'environnement, en proposant une solution efficace, économique et respectueuse de l'environnement pour la dépollution des eaux contaminées, contribuant ainsi à la valorisation des matériaux et à la réduction de l'impact environnemental des rejets industriels.

L'étude a porté sur l'étude de l'élimination du colorant VM sur un biomatériau issu de biomasse résiduelles coque de casténa, dans le but d'évaluer ses performances et de comprendre les mécanismes mis en jeu, en tenant compte des principales conditions opératoires. Les résultats expérimentaux obtenus montrent :

Les analyses DRX, UV-Visible et les propriétés physico-chimiques des biomatériaux CC ont mis en évidence des caractéristiques favorables à l'élimination du VM par le processus appliqué où les résultats obtenus confirment les interactions entre le colorant et le biomatériau ainsi que son efficacité dans l'élimination des colorants.

Une bonne efficacité du processus d'adsorption, influencée notamment par la température, le temps de contact, le pH et la concentration initiale du colorant.

Le matériau présente une excellente capacité de régénération, sans perte significative d'efficacité sur plusieurs cycles. Confirmant ainsi sa réutilisabilité et son intérêt pour des applications durables.

L'analyse cinétique a mis en évidence que le modèle du pseudo-deuxième ordre décrit de manière satisfaisante le processus d'adsorption. Par ailleurs, l'étude des isothermes d'adsorption a révélé que le modèle de Freundlich fournit le meilleur ajustement et une bonne affinité entre le colorant et le matériau.

L'approche thermodynamique a révélé que le processus est spontané et exothermique, comme l'indiquent les valeurs négatives de ΔG° et ΔH° , confirmant ainsi la faisabilité du processus étudié.

Dans l'ensemble, ces résultats démontrent que le biomatériau présente de bonnes performances d'élimination du colorant VM en solution aqueuse, dans des conditions de fonctionnement optimales et favorables soulignent l'intérêt pratique et la durabilité de l'approche proposée.