République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

Faculté des Sciences

Département des Sciences de la matière

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master En Chimie

Spécialité : ***Chimie des matériaux***

Présenté par : DAHMED limam mohamed mahmoud

Thème

Développement et valorisation d'un matériau biosourcé à base de déchet agricole : étude expérimentale de l'élimination des colorants textiles des effluents liquides.

Soutenu le 28/06/2026 Devant le jury composé de :

Mme LEFNAOUI Sonia	**Pr**	**UYFM**	**Présidente**
Mme SAIDOUNE Fatma Zohra	**MCA**	**UYFM**	**Examinatrice**
Mme FARCH Sabrina	**MCA**	**UYFM**	**Encadreur**
Mr BENGHARBIA Aboubakr	**Responsable Exploitation**	**SOEXPLAST Médéa**	**Invité**

Année universitaire 2025 – 2026

CITATION

Celui qui n'a pas goûté à l'amertume de l'apprentissage pendant une heure, subira l'humiliation de l'ignorance toute sa vie.

— Al-Shafi'i

« On ne peut prévoir l'incidence qu'auront certains événements dans le futur;
C'est après coup seulement qu'apparaissent les liens.

Vous pouvez seulement espérer qu'ils joueront un rôle dans votre avenir. L'essentiel est de croire en quelque chose : votre destin, votre vie, votre karma …

Cette attitude a toujours marché pour moi, et elle a régi ma vie. »

Steve Jobs

Je n'ai pas échoué. J'ai trouvé dix mille moyens qui ne fonctionnent pas.

Albert Einstein

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à mon encadrante, ***Madame FARCH Sabrina****, pour son accompagnement, sa disponibilité, ses conseils précieux, ainsi que pour tous les efforts et le soutien qu'elle m'a apportés tout au long de mon parcours universitaire et durant la réalisation de ce mémoire.*

J'adresse également mes sincères remerciements à l'administration de l'université, à l'ensemble des enseignants du département, ainsi qu'aux professeurs et aux encadrants de ma spécialité, pour leur contribution à ma formation, leur disponibilité, leurs orientations et leur accompagnement tout au long de mon cursus universitaire.

Je tiens également à remercier vivement les membres du jury : ***Madame LEFNAOUI Sonia,*** *présidente du jury****, Madame SAIDOUNE Fatma Zohra****, examinatrice, ainsi que* ***Monsieur BENGHARBIA Aboubakr****, invité, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'évaluer ce travail, pour le temps qu'ils y ont consacré et pour leurs remarques et orientations enrichissantes.*

Je remercie également les ingénieures du laboratoire de chimie, ***Madame BENHAOUA Meriem et Madame EULDJI Fouzia****, ainsi que l'ingénieure du laboratoire de mécanique,* ***Madame BENRAMOUL Lamia****, pour leur aide, leur disponibilité et leur contribution précieuse lors de la réalisation de la partie expérimentale de ce travail. Mes remerciements s'adressent aussi à* ***Monsieur MOULOUD Sofiane,*** *ingénieur et responsable des laboratoires de chimie, pour son soutien, son aide et les facilités qu'il m'a accordées au sein du laboratoire.*

Je souhaite également remercier tous mes camarades d'étude, en particulier ***Ben Aïssa Abdelhak, El Fekhar Ayoub et Jasmine Djrims,*** *pour leur soutien moral, leur encouragement et leur présence tout au long de mon parcours universitaire. Grâce à leur aide et à leur motivation, j'ai pu avancer et atteindre mes objectifs.*

Enfin, j'adresse un remerciement particulier à mon ami et frère ***Yacoub****, pour son soutien, sa fidélité et sa présence dans les moments importants.*

Je tiens aussi à exprimer ma profonde reconnaissance à mon deuxième pays, l'Algérie, terre d'accueil, de générosité et de savoir, qui m'a offert l'opportunité de poursuivre mes études dans un environnement riche en valeurs humaines, scientifiques et culturelles. À toutes ces personnes et à toutes les institutions qui m'ont accompagné, je présente mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance.

Dédicace

Je dédie le fruit de ce travail à ma chère mère, sans qui je n'aurais jamais pu réaliser mes réussites, et auprès de qui je puise toute ma force, mon courage et mon soutien dans la vie.

Je dédie également ce mémoire à la mémoire de mon cher père, que Dieu lui accorde Sa miséricorde, lui qui veillait toujours à ce que je poursuive mon parcours et que j'atteigne les plus hauts niveaux.

À vous deux, je dédie cette réussite avec tout mon amour, ma reconnaissance et ma profonde gratitude.

ملخص

يندرج هذا العمل ضمن مقاربة تهدف إلى تثمين النفايات الزراعية، ولا سيما نوى الزيتون التي تنتج بكميات كبيرة عن الصناعة الزيتية، وذلك بغرض تحويلها إلى مواد حيوية وظيفية لمعالجة المياه العادمة السائلة الملوثة بالأصباغ النسيجية. ويتمثل الهدف الرئيسي في الدراسة التجريبية لإزالة صبغة الأخضر اللامع(Vert Brillant) ، وهي صبغة كاتيونية واسعة الاستعمال ومعروفة بسميتها العالية واستقرارها في الأوساط المائية.

في هذا السياق، تم تحضير عدة أشكال من المواد المازّة الحيوية المعتمدة على نوى الزيتون، شملت المادة الخام(NO brut) ، والمادة المكلّسة(NOc.) ، والمادة المكلّسة والمنشّطة كيميائياً(NOc.a.) ، إضافة إلى المواد المعاد توليدها .NOc.rég) و NOc.a.rég.).وقد خضعت هذه المواد إلى توصيف فيزيائي-كيميائي شامل، شمل تحديد الرقم الهيدروجيني عند نقطة الشحنة الصفرية(pHpzc) ، والتحليل بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراءFTIR ، ومتابعة التراكيز المتبقية للصبغة باستخدام التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية-المرئية.(UV-Visible)

ركزت دراسة الامتزاز على تأثير أهم العوامل التشغيلية، لا سيما زمن التلامس، ودرجة الحموضة، ودرجة الحرارة، وكتلة المادة المازّة، والتركيز الابتدائي للأخضر اللامع (من 50 إلى 500 ملغ/ل) .وقد أظهرت النتائج التجريبية أن عملية الامتزاز سريعة وفعالة، حيث يتم الوصول إلى حالة التوازن خلال زمن قصير يقارب 30دقيقة .كما أظهرت نوى الزيتون المكلّسة والمنشّطة أفضل أداء، مع نسب إزالة تجاوزت 95 %عند التراكيز المنخفضة، في حين حافظت المواد المعاد توليدها على مردودات مرتفعة تفوق 90 %، مما يؤكد استقرار المواقع الفعالة بعد عملية التجديد .ويؤدي ازدياد التركيز الابتدائي إلى انخفاض تدريجي في المردود، مما يعكس تشبع مواقع الامتزاز، مع الحفاظ على قدرة امتزاز معتبرة.

مكّن تحليل متساويات الامتزاز وفق نماذج لانغمويز وفريندلش من وصف آلية امتزاز صبغة الأخضر اللامع على مختلف المواد المازّة الحيوية. وقد دلت قيم معاملات الارتباط المرتفعة ($R^2 > 0,93$) على توافق جيد للنموذجين، مما يشير إلى امتزاز ملائم على أسطح غير متجانسة .كما أظهرت المواد المكلّسة والمنشّطة قدرات امتزاز عالية، في حين سجلت المادة المكلّسة والمنشّطة المعاد توليدها سلوكاً مميزاً، يُعزى إلى التغيرات السطحية الناتجة عن عملية التجديد.

وبناءً على النتائج المتحصل عليها، يبرز هذا العمل الأهمية العلمية والبيئية لتثمين نوى الزيتون كمواد مازّة حيوية فعالة، مستدامة ومنخفضة التكلفة لإزالة صبغة الأخضر اللامع. كما أن الأداء المحقق، إلى جانب إمكانية التجديد وإعادة الاستعمال، يوفر بديلاً واعداً للمواد المازّة التقليدية في معالجة المياه العادمة النسيجية، بما يتماشى مع مبادئ الاقتصاد الدائري والتنمية المستدامة.

كلمات البحث: نوى الزيتون، الأخضر اللامع، المادة المازّة الحيوية، الامتزاز، التنشيط الكيميائي، التجديد

ABSTRACT

The present study is part of an agricultural waste valorization approach, focusing in particular on **olive pits**, which are abundantly generated by the olive oil industry, with the aim of transforming them into functional bio-based materials for the treatment of liquid effluents contaminated with textile dyes. The main objective is to experimentally investigate the removal of Brilliant Green (**BG**), a widely used cationic dye known for its toxicity and persistence in aquatic environments.

To this end, different forms of olive pit–based bioadsorbents were prepared, including raw material (raw OP), calcined material ($OP_{c.}$), chemically activated calcined material ($OP_{ac.}$), as well as regenerated materials ($OP_{c.reg.}$ and $OP_{ac.reg.}$). These materials were subjected to comprehensive physicochemical characterization, including determination of the point of zero charge (pH_{pzc}), FTIR spectroscopy analysis, and monitoring of residual dye concentrations by UV–Visible spectrophotometry.

The adsorption study focused on the influence of key operational parameters, namely contact time, solution pH, temperature, adsorbent mass, and initial Brilliant Green concentration (50–500 mg/L). Experimental results showed that adsorption was rapid and effective, with equilibrium reached within a short time of approximately 30 minutes. Chemically activated calcined olive pits exhibited the highest removal efficiencies, exceeding 95% at low dye concentrations, while regenerated materials maintained high removal efficiencies above 90%, confirming the stability of active sites after regeneration. Increasing the initial dye concentration led to a gradual decrease in removal efficiency, reflecting progressive saturation of adsorption sites, while maintaining a significant adsorption capacity.

Adsorption isotherm analysis using the Langmuir and Freundlich models enabled description of the adsorption mechanism of Brilliant Green on the different bioadsorbents. High correlation coefficients ($R^2 > 0.93$) indicated a good fit of both models, revealing favorable adsorption on heterogeneous surfaces. Chemically activated calcined materials exhibited high adsorption capacities, whereas the regenerated activated material showed a distinct behavior related to surface modifications induced by the regeneration process.

Based on the obtained results, this work highlights the scientific and environmental relevance of valorizing olive pits as efficient, sustainable, and low-cost bioadsorbents for Brilliant Green removal. The achieved performances, combined with the possibility of regeneration and reuse, offer a promising alternative to conventional adsorbents for the treatment of textile effluents, in line with the principles of circular economy and sustainable development.

Key-Words: Olive pits, Brilliant Green, bioadsorbent, adsorption, chemical activation, regeneration.

RÉSUMÉ

Ce travail s'inscrit dans une démarche de ***valorisation des déchets agricoles***, en particulier les ***noyaux d'olives***, abondamment générés par l'industrie oléicole, en vue de leur transformation en matériaux biosourcés fonctionnels pour le traitement des effluents liquides contaminés par des colorants textiles. L'objectif principal est d'étudier expérimentalement l'élimination du ***Vert Brillant***, un colorant cationique largement utilisé et reconnu pour sa toxicité et sa persistance dans les milieux aquatiques.

Dans cette optique, différentes formes de bioadsorbants à base de noyaux d'olives ont été élaborées, incluant le matériau brut (NO brut), calciné (NOc.), calciné activé chimiquement (NOc.a.), ainsi que les matériaux régénérés (NOc.rég. et NOc.a.rég.). Ces matériaux ont été soumis à une caractérisation physico-chimique approfondie, incluant la détermination du pH au point de charge nulle (pHpzc), l'analyse par spectroscopie FTIR et le suivi des concentrations résiduelles par spectrophotométrie UV-Visible.

L'étude de l'adsorption a porté sur l'influence des principaux paramètres opératoires, notamment le temps de contact, le pH de la solution, la température, la masse d'adsorbant et la concentration initiale en Vert Brillant (**50** à **500** mg/L). Les résultats expérimentaux montrent que l'adsorption est rapide et efficace, avec l'atteinte de l'équilibre en un temps court environ de 30 minutes. Les noyaux d'olives calcinés activés présentent les meilleures performances, avec des rendements d'élimination supérieurs à **95 %** à faible concentration, tandis que les matériaux régénérés conservent des rendements élevés dépassant **90 %**, confirmant la stabilité des sites actifs après régénération. L'augmentation de la concentration initiale entraîne une diminution progressive du rendement, traduisant une saturation des sites d'adsorption, tout en maintenant une capacité d'adsorption significative.

L'analyse des isothermes d'adsorption selon les modèles de Langmuir et de Freundlich a permis de décrire le mécanisme d'adsorption du Vert Brillant sur les différents bioadsorbants. Les coefficients de corrélation élevés (**$R^2 > 0,93$**) indiquent une bonne adéquation des deux modèles, révélant une adsorption favorable sur des surfaces hétérogènes. Les matériaux calcinés activés présentent des capacités d'adsorption élevées, tandis que le matériau calciné activé régénéré montre un comportement distinct, lié aux modifications de surface induites par la régénération.

Ainsi Suite aux résultats obtenus, ce travail met en évidence l'intérêt scientifique et environnemental de la valorisation des noyaux d'olives comme bioadsorbants efficaces, durables et à faible coût pour l'élimination du Vert Brillant. Les performances obtenues, associées à la possibilité de régénération et de réutilisation, offrent une alternative prometteuse aux adsorbants conventionnels pour le traitement des effluents textiles, en adéquation avec les principes de l'économie circulaire et du développement durable.

Mots-Clés : Noyaux d'olives, Vert Brillant, bioadsorbant, adsorption, activation chimique, régénération.

SOMAIRE

INTRODUCTION GENERALE....1
Chapitre I....5
Généralités sur les colorants textiles et le traitement des....5
effluents liquides....5
Introduction....5
I.1. Colorants textiles....6
I.1.1. Historique des colorants....6
I.1.2. Définition et rôle des colorants dans l'industrie textile....6
I.1.3. Classification des colorants....7
I.1.3.1. Classification chimique....7
I.1.3.2. Classification selon la charge ionique....10
I.1.3.3. Stabilité et persistance des colorants dans l'environnement....11
I.2. Généralité sur le Vert Brillant....12
I.2.1. Impact environnemental et Toxicité....12
I.3. Effluents liquides textiles....14
I.3.1. Origine et composition des effluents colorés....14
I.3.2. Effets sur les écosystèmes aquatiques....15
I.3.3. Normes de rejet et exigences réglementaires....16
I.3.3.1. Normes de rejet....16
I.3.3.2. Législations Algériennes....16
I.3.3.3. Législations internationales....16
I.4. Méthodes de traitement des effluents colorés....17
I.4.1. Procédés physiques....17
I.4.1.1 Adsorption....17
I.4.1.2 Filtration sur membrane....18
I.4.2. Procédés chimiques....18
I.4.2.1. Procédés d'oxydation classique....18
I.4.2.2. Procédés d'oxydation avancée (POA)....19
I.4.3. Procédés physicochimiques....20
I.4.3.1. Coagulation-précipitation....20
I.4.3.2. Techniques membranaires....20
I.4.4. Procédés biologiques....21
I.5. L'Adsorption comme technique de référence....21
I.5.1. Définition de l'adsorption....21
I.5.2. Types d'adsorption....22
I.5.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)....22
I.5.2.2. Adsorption physique (ou physisorption)....23
I.5.3. Description du mécanisme d'adsorption....23

I.5.4. Facteurs influençant l'adsorption....24
I.6. Modélisation des isothermes d'adsorption....25
I.6.1. Isotherme de Langmuir....26
I.6.2. Isotherme de Freundlich....27
Chapitre II....33
Valorisation des noyaux d'olives comme bioadsorbant Préparation, régénération et réutilisation....33
Introduction....33
II.1 Déchets agricoles et développement durable....34
II.1.1 Déchets agro-industriels et économie circulaire....34
II.1.2 Intérêt environnemental et économique de la valorisation....35
II.2 Noyaux d'olives....36
II.2.1 Origine et disponibilité en Algérie....37
II.2.2 Principales variétés d'oliviers en Algerie....38
II.3 Composition chimique et structure lignocellulosique des noyaux d'olives....39
II.3.1 Composition chimique moyenne des noyaux d'olives....40
II.3.2 Applications des bioadsorbants issus des noyaux d'olives dans le traitement des eaux colorées....41
II.4 Régénération et réutilisation des bioadsorbants....42
II.4.1. Importance de la régénération des bioadsorbants....42
II.4.2. Régénération du charbon actif....43
II.4.3 Méthodes de régénération (chimique, physique et biologique)....44
II.4.3.1. Régénération chimique :....44
II.4.3.2. Régénération physique :....44
II.4.3.3. Régénération biologique :....45
II.4.4. Effet de la régénération sur la capacité d'adsorption....45
II.4.5. Avantages économiques et environnementaux de la régénération....46
Chapitre III....51
Matériels et Méthodes....51
Introduction....51
III.1. Produits et réactifs....51
III.1.1. Produits....51
III.1.1.1. Produits chimiques....51
III.2. Polluant ''Vert Brillant''....52
III.2.1. Propriétés optiques....54
II.2.2. Matériels utilisés....55
III.3. Préparation de charbon actif....55
III.4. Caractérisation de la matière première....58
III.4.1. Détermination du taux d'humidité....58
III.4.2. Détermination du taux de cendres....59
III.4.3. Détermination de la masse volumique....60
III.5. Activation chimique....60
III.6. Traitement thermique ou calcination....61

III.6.1. Protocole expérimental proposé pour le charbon actif régénéré thermiquement 61
III.7. Valeurs de pH du point de charge nulle (pHPZC) du charbon actif préparé 62
III.8. Établissement de la courbe d'étalonnage du vert brillant 62
III.8.1. Préparation des solutions 62
III.9. Étude de l'influence des paramètres opératoires sur l'adsorption : 63
III.9.1. Influence du temps de contact 64
III.9.3. Influence de la masse du bioadsorbant 65
III.9.4. Influence de la température 66
III.9.5. Influence de la concentration initiale du Vert Brillant dans la solution 66
III.9.6. Étude de la régénération thermique du bioadsorbant charbon actif 66
III.10. Méthodes d'analyse 67
III.10.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) : 67
III.10.2. Spectrophotométrie UV-Visible : 68
Chapitre IV 74
Résultats et Discussion 74
Introduction 74
IV.1 Caractérisations physico-chimiques des bioadsorbants : 75
IV.1.1 Taux d'humidité 75
IV.1.2 Taux de cendres 75
IV.1.3 Masse volumique 76
IV.2 Caractérisation physico-chimique des charbons actifs préparés 76
IV.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 76
IV.3 Étude de l'influence des propriétés de bioadsorbant et des conditions opératoires sur l'adsorption du Vert Brillant 79
IV.3.1 Spectre d'absorption UV-Visible du Vert Brillant 79
IV.3.2 Courbe d'étalonnage du Vert Brillant 80
IV.3.3 pH du point de charge nulle (pHpzc) 81
IV.4 Adsorption du Vert Brillant 82
IV.4.1 Effet du temps de contact 82
IV.4.2 Effet du pH 85
IV.4.3 Effet de la masse : 87
IV.4.4 Effet de la Température : 89
IV.4.5 Effet de la concentration 91
IV.5 Modélisation des isothermes d'adsorption : 92
En conclusion, ... 97
CONCLUSION GENERALE 101

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

Abréviation / Symbole	Signification
VB	Vert Brillant
BG	Brilliant Green
NO	Noyaux d'olives
NObrut	Noyaux d'olives bruts
NOc.	Noyaux d'olives calcinés
NOc.a.	Noyaux d'olives calcinés activés
NOc.rég.	Noyaux d'olives calcinés régénérés
NOc.a.rég.	Noyaux d'olives calcinés activés régénérés
pHpzc	pH du point de charge nulle
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
UV-Visible	Spectrophotométrie ultraviolet-visible
DCO	Demande chimique en oxygène
DBO5	Demande biochimique en oxygène sur cinq jours
POA	Procédés d'oxydation avancée
H3PO4	Acide phosphorique
NaOH	Hydroxyde de sodium
HCl	Acide chlorhydrique
NaHCO3	Bicarbonate de sodium
KNO3	Nitrate de potassium
qe	Capacité d'adsorption à l'équilibre
C0	Concentration initiale
Ce	Concentration à l'équilibre
Ct	Concentration à l'instant t
R (%)	Rendement d'adsorption
Er (%)	Efficacité de régénération
λmax	Longueur d'onde maximale d'absorption
R^2	Coefficient de détermination
qmax	Capacité maximale d'adsorption
KL	Constante de Langmuir
KF	Constante de Freundlich
RL	Facteur de séparation de Langmuir

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
Tableau I.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [1,7].	7
Tableau I.2	Caractéristiques d'adsorptions physique et chimique [35,39].	23
Tableau III.1	Produits chimiques utilisés.	52
Tableau III.2	Propriétés physico-chimiques de Vert Brillant [4].	53
Tableau III.3	Matériels utilisées.	55
Tableau IV.1	Caractérisation de la matière première.	76
Tableau IV.2	Modélisation des isothermes d'adsorption Langmuir et Freundlich.	95

LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
Figure I.1	Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane .	8
Figure I.2	Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique .	8
Figure I.3	Structure moléculaire d'un colorant indigoïde .	9
Figure I.4	Structure moléculaire d'un colorant xanthène .	9
Figure I.5	Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine .	9
Figure I.6	Structure moléculaire des colorants nitrés et nitrosés .	10
Figure I.7	Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques dans un cours d'eau .	13
Figure I.8	Rejet d'effluents colorés issus de l'industrie textile .	15
Figure I.9	Altération de la qualité des eaux de surface par les effluents textiles colorés .	15
Figure I.10	Différentes techniques de traitement des eaux usées .	17
Figure I.11	Schéma simplifié représentant le processus d'adsorption .	22
Figure I.12	Adsorption physique et adsorption chimique .	22
Figure I.13	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux .	24
Figure I.14	Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir .	26
Figure I.15	Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich .	27
Figure II.1	Schéma simplifié de la valorisation des déchets agro-industriels dans une approche d'économie circulaire .	35
Figure II.2	Procédé de valorisation des déchets .	36
Figure II.3	Carte oléicole d'Algérie .	38
Figure II.4	Coupe schématique du fruit de l'olive .	40
Figure II.5	Structure des substrats lignocellulosiques et la lignocellulose dans fruits et légumes .	41
Figure II.6	Adsorption et désadsorption du colorant à partir de l'adsorbant recouvert .	42
Figure II.7	Différentes techniques de régénération du charbon dans le procédé d'adsorption .	43

Figure III.1	Lavage des noyaux d'olives utilisés.	56
Figure III.2	Étuve à convection de marque MEMMERT, modèle UNB300, disponible au laboratoire pédagogique de SNV.	56
Figure III.3	Tamisage des noyaux d'olives.	57
Figure III.4	Schéma général de préparation, d'activation (physique et chimique) et de régénération du charbon actif élaboré à partir des noyaux d'olives.	58
Figure III.5	Noyaux d'olive calcinés.	59
Figure III.6	Mesure de la masse volumique des noyaux d'olives.	60
Figure III.7	Protocoles d'activation chimique des noyaux des olives .	61
Figure III.8	Préparation de la solution mère et des solutions filles de VB.	63
Figure III.9	Effet du pH sur l'adsorption du Vert Brillant.	65
Figure III.10	Effet de la masse de bioadsorbant sur l'élimination du Vert Brillant.	66
Figure III.11	Schéma du principe de fonctionnement d'un FTIR .	68
Figure IV.1	Spectres IRTF de NO brut, NO calciné, NO calciné activé, NO calciné activé régénéré et NO calciné avec VB.	77
Figure IV.2	Spectre d'absorbance UV-Visible du Vert Brillant en solution aqueuse.	80
Figure IV.3	Courbe d'étalonnage du Vert Brillant.	80
Figure IV.4	pH pzc des grains de noyaux d'olives et de ses dérivés.	81
Figure IV.5	Évolution du rendement d'adsorption de VB par les bioadsorbants en fonction du temps.	83
Figure IV.6	Évolution du rendement d'adsorption du VB en fonction du pH.	86
Figure IV.7	Effet de la masse des bioadsorbants sur le rendement d'adsorption du VB.	88
Figure IV.8	Effet de la température sur le rendement d'élimination du VB par les bioadsorbants.	90
Figure IV.9	Effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du VB par les bioadsorbants.	91
Figure IV.10.a	Linéarisations de l'équation de Langmuir de l'adsorption de Vert Brillant sur les bioadsorbants.	94
Figure IV.10.b	Linéarisations de l'équation de Freundlich de l'adsorption de	95

	Vert Brillant sur les bioadsorbants.	

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des ressources hydriques par les rejets industriels constitue aujourd'hui l'un des défis environnementaux majeurs à l'échelle mondiale. Parmi les différents polluants, les colorants textiles synthétiques occupent une place préoccupante en raison de leur forte stabilité chimique, de leur toxicité potentielle et de leur résistance aux procédés conventionnels de traitement des eaux usées **[1]**. Même à de faibles concentrations, ces composés confèrent une coloration intense aux effluents, limitent la pénétration de la lumière, perturbent la photosynthèse aquatique et peuvent engendrer des effets nocifs sur les organismes vivants et la santé humaine **[2]**.

Parmi ces contaminants, Le Vert Brillant (VB) est un colorant cationique largement utilisé dans les industries textile, papetière et pharmaceutique. Sa structure aromatique complexe lui confère une grande stabilité en milieu aqueux, ce qui rend son élimination difficile par les traitements classiques. Plusieurs études ont rapporté son caractère toxique, mutagène et potentiellement cancérigène, justifiant ainsi la nécessité de développer des méthodes efficaces pour son abattement avant rejet dans le milieu naturel **[3,4]**.

Face à ces défis, plusieurs technologies de traitement des effluents ont été développées : coagulation-floculation, oxydation avancée, ultrafiltration, osmose inverse, …etc. Toutefois, ces méthodes présentent des limites en termes de coûts, d'efficacité ou de production de sous-produits secondaires **[5,6]**.

Dans ce contexte, l'adsorption s'impose comme une alternative performante, simple et économiquement attractive. Toutefois, l'utilisation d'adsorbants commerciaux comme le charbon actif reste freinée par leur coût élevé, ce qui oriente la recherche vers le développement de bioadsorbants à faible coût issus de déchets agricoles **[7,8]**.

Dans cette perspective, la valorisation des noyaux d'olives, résidu agricole abondant dans les pays méditerranéens, représente une voie prometteuse dans une logique d'économie circulaire et de développement durable. Riches en carbone et en groupements fonctionnels actifs, les noyaux d'olives peuvent être transformés par des traitements tels que la calcination, l'activation chimique et la régénération afin

d'améliorer leurs propriétés texturales et leur affinité vis-à-vis des polluants organiques **[9,10]**.

Le présent travail s'inscrit dans cette démarche et vise le développement et la valorisation d'un matériau biosourcé à base de noyaux d'olives pour l'élimination du Vert Brillant à partir de solutions aqueuses. Différents bioadsorbants ont été élaborés (noyaux bruts, calcinés, activés, régénérés) et évalués à travers l'étude de l'influence des paramètres opératoires tels que le pH, le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse d'adsorbant et la température ainsi que la régénération des bioadsorbants. Les mécanismes d'adsorption ont été approfondis à l'aide des modèles isothermiques de Langmuir et de Freundlich.

Au-delà de l'aspect appliqué, ce travail présente un intérêt scientifique majeur, en contribuant à la compréhension des relations entre les traitements physico-chimiques des biomatériaux, leurs propriétés de surface (pHpzc, porosité, affinité électrostatique) et leurs performances d'adsorption vis-à-vis des colorants cationiques. Il ouvre également des perspectives pour la conception de bioadsorbants régénérables, performants et respectueux de l'environnement pour le traitement des effluents textiles industriels.

Ce travail est structuré en deux principales parties :

1ère Partie : Approche bibliographique, comprend deux chapitres théoriques destinés à poser les bases scientifiques et contextuelles du projet.

- ***Chapitre I :*** Ce chapitre propose une revue bibliographique approfondie sur les colorants textiles synthétiques, en particulier les colorants cationiques, en abordant leur classification, leurs propriétés physico-chimiques, leurs sources industrielles ainsi que leurs impacts environnementaux et sanitaires. Ce chapitre met également en évidence les limites des méthodes conventionnelles de traitement des effluents colorés.
- ***Chapitre II :*** Ce chapitre est consacré à l'étude des biomatériaux d'origine agricole et à leur potentiel d'utilisation comme adsorbants. Il met l'accent sur les noyaux d'olives, leur disponibilité, leurs propriétés intrinsèques et les différentes stratégies de modification (calcination, activation, régénération) visant à améliorer leurs performances adsorbantes.

- ***2ème Partie :*** Approche expérimentale, composée des chapitres III et IV, est consacrée à la mise en œuvre pratique du projet, incluant l'élaboration, la caractérisation et l'évaluation des performances des bioadsorbants développés.
- ***Chapitre III :*** Ce chapitre décrit en détail les méthodes expérimentales mises en œuvre, ainsi que le matériel utilisé. Il présente le protocole de préparation des bioadsorbants à base de noyaux d'olives sous différentes formes à savoir : les noyaux d'olives bruts (NO_{brute}), les noyaux d'olives calcinés ($NO_{calciné}$), les noyaux d'olives calcinés activés ($NO_{calciné\ activé}$), ainsi que leurs formes régénérées correspondantes ($NO_{calciné\ régénéré}$ et $NO_{calciné\ activé\ régénéré}$). Cette partie inclut également les méthodes expérimentales et analytiques employées pour l'étude de l'adsorption du Vert Brillant en solution aqueuse.
- ***Chapitre IV :*** Ce chapitre constitue le noyau du travail expérimental. Il présente et interprète les résultats relatifs à l'influence des paramètres opératoires tels que le pH, le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant et la température ainsi que la régénération des bioadsorbants. La modélisation des isothermes d'adsorption selon les modèles de Langmuir et de Freundlich y est également discutée afin de mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre le Vert Brillant et les bioadsorbants élaborés.

Conclusion générale : une synthèse globale des résultats obtenus est proposée, mettant en évidence l'intérêt scientifique et environnemental de la valorisation des noyaux d'olives comme matériaux biosourcés pour le traitement des effluents textiles, en soulignant particulièrement l'importance des procédés de régénération et de réutilisation des bioadsorbants. Cette approche confirme le potentiel de ces matériaux dans une perspective de durabilité et ouvre des perspectives prometteuses pour la poursuite de recherches futures, orientées vers l'optimisation des performances adsorbantes, l'amélioration des stratégies de régénération et leur application à plus grande échelle.

Références bibliographiques

[1] Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 145–155.

[2] Ali, I. (2021). New generation adsorbents for water treatment. *Chemical Reviews*, 121(22), 30021–30076.

[3] Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4676–4697.

[4] Mahmoud, M. E., El-Zahab, B., & Hassan, M. (2023). Recent progress in cationic dye removal from water: Adsorption mechanisms and materials development. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103414.

[5] Malakootian, M. et al. (2020). A review on hybrid processes for wastewater treatment: Design, performance and cost evaluation. *Separation and Purification Technology*, 241, 116651.

[6] Mahmoud, M.E. et al. (2023). Recent advancements in biosorbents for dye removal: Mechanisms and challenges. *Bioresource Technology Reports*, 22, 101500.

[7] Miretzky, P., & Cirelli, A. F. (2020). Sorption of heavy metals and dyes from aqueous solutions using natural and modified clays. *Applied Clay Science*, 198, 105789.

[8] El Haddad, M., Assabbane, A., & Bazzi, L. (2021). Valorisation des résidus agricoles en matériaux adsorbants pour le traitement des eaux polluées. *Journal of Environmental Management*, 295, 113102.

[9] Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., & Sillanpää, M. (2015). An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 283, 245–254.

[10] Bouchemal, S., Ghaedi, M., & Sadegh, H. (2021). Recent advances in biomass-derived adsorbents for dye removal: Preparation, characterization, and performance evaluation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105571.

Chapitre I

Généralités sur les colorants textiles et le traitement des effluents liquides

Introduction

L'industrie textile occupe une place importante dans le développement économique mondial ; cependant, elle est également considérée comme l'une des principales sources de pollution des ressources hydriques. Les procédés de teinture, d'impression, de lavage et de finition consomment de grandes quantités d'eau et génèrent des effluents liquides fortement chargés en colorants, sels, tensioactifs, agents oxydants et réducteurs, métaux lourds ainsi qu'en matières organiques. Parmi ces polluants, les colorants synthétiques suscitent une attention particulière en raison de leur forte stabilité chimique, de leur faible biodégradabilité et de leur capacité à altérer les propriétés physico-chimiques des milieux aquatiques **[1,2]**.

La présence de colorants dans les eaux usées, même à de faibles concentrations, entraîne une coloration intense qui limite la pénétration de la lumière dans la colonne d'eau. Cette réduction de la transparence perturbe la photosynthèse des organismes aquatiques et peut conduire à un déséquilibre écologique. Par ailleurs, certains colorants, ainsi que leurs produits de dégradation, peuvent présenter des effets toxiques, mutagènes ou cancérigènes, constituant ainsi un risque potentiel pour la santé humaine et l'environnement **[2]**.

Dans ce contexte, le ***traitement des effluents*** colorés représente une étape indispensable avant leur rejet dans le milieu naturel. Plusieurs procédés ont été développés à cet effet, incluant des traitements physiques, chimiques et biologiques. Parmi ces méthodes, l'adsorption se distingue par sa simplicité de mise en œuvre, son efficacité élevée, son coût relativement faible et sa capacité à éliminer une large gamme de colorants dissous. Ce chapitre a pour objectif de présenter des généralités sur les ***colorants textiles***, le ***Vert Brillant*** en tant que colorant modèle, les caractéristiques des effluents textiles ainsi que les principales méthodes de traitement des eaux colorées.

I.1. Colorants textiles

I.1.1. Historique des colorants

Depuis la période préhistorique, les colorants occupent une place essentielle dans les pratiques culturelles, artistiques et artisanales des sociétés humaines. Les premières traces d'utilisations remontent à plus de quarante mille ans, avec l'emploi de pigments naturels dans l'art rupestre, notamment l'ocre rouge (hématite), l'oxyde de manganèse et le charbon végétal. Ces pratiques ont été mises en évidence dans plusieurs sites archéologiques majeurs, tels que ***Grotte de Lascaux*** et ***Grotte Chauvet*** **[3]**. Jusqu'au milieu du XIX^{e} siècle **[4]**, les colorants utilisés étaient exclusivement d'origine naturelle. Ils étaient extraits de sources végétales (indigo, curcuma, garance), animales (cochenille) ou minérales (azurite, cinabre), et largement employés dans la teinture des textiles, la fabrication des encres, ainsi que dans certaines applications cosmétiques et médicinales.

Sur le plan chimique, ces colorants naturels sont majoritairement constitués de composés organiques aromatiques conjugués, responsables de leurs propriétés chromatiques. Parmi les exemples les plus représentatifs figurent l'alizarine, issue de la garance (*Rubia tinctorum*), et l'indigo, extrait des feuilles de *Indigofera tinctoria* **[4]**.

Un changement décisif intervient en 1856 avec la découverte fortuite de la mauvéine par William Henry Perkin **[5]**, signant l'émergence de la chimie des colorants de synthèse. Cette innovation favorise l'industrialisation à grande échelle de la production de colorants, remplaçant progressivement les sources naturelles grâce à leur coût moindre, leur intensité colorante supérieure et leur durabilité améliorée. Ainsi, au commencement du vingtième siècle, les colorants synthétiques ont quasiment supplanté les colorants d'origine naturelle **[6]**.

I.1.2. Définition et rôle des colorants dans l'industrie textile

Un colorant est une substance chimique capable de se fixer de manière durable sur un support, tel qu'une fibre textile, le papier, le cuir ou certaines matières plastiques, afin de lui conférer une coloration plus ou moins intense. Cette propriété colorante est étroitement liée à la structure chimique du composé, en particulier à la présence de groupements chromophores, responsables de l'absorption sélective du rayonnement

lumineux dans le domaine visible, et de groupements auxochromes, qui modulent l'intensité de la teinte, améliorent la solubilité du colorant et renforcent son affinité pour le substrat textile **[8].**

Parmi les principaux chromophores, on distingue les groupements azoïques (-N=N-), nitro ($-NO_2$), carbonyle (C=O), nitroso, vinyl et sulfure, tandis que les auxochromes les plus fréquents sont les groupements hydroxyle (-OH), amino ($-NH_2$), méthylamino ($-NHCH_3$), diméthylamino ($-N(CH_3)_2$) et alkoxyle (-OR) **[1,7]**.

Dans le domaine textile, leur rôle principal est d'apporter aux tissus une couleur attractive, uniforme et résistante aux opérations de lavage, de frottement, de lumière et de transpiration, ce qui leur confère une grande importance esthétique et commerciale **[1,3]**. Toutefois, les caractéristiques chimiques qui assurent leur stabilité et leur bonne fixation sur les fibres, notamment leur caractère acide ou basique et leur structure aromatique souvent complexe, augmentent également leur forte persistance dans l'environnement et les rendent généralement peu biodégradables, ce qui constitue un enjeu environnemental majeur lors du rejet des effluents industriels non traités **[8]**.

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante **[1,7].**

Groupes chromophores	*Groupes auxochromes*
Azo (-N=N-)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso (-NO ou –N-OH)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro ($-NO_2$ ou =NO-ON)	Alkoxyl (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.1.3. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur charge ionique **[9]** :

I.1.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore voir (tableau I.1)**.**

- ***Colorants triphénylméthanes***

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie ; On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille**.**

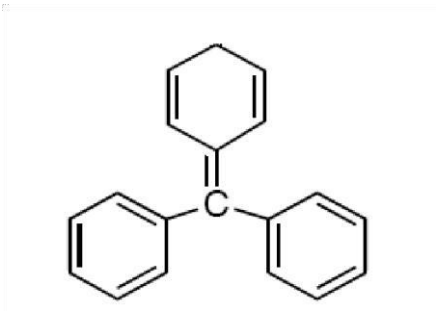


Figure I.1 : Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane **[9].**

- ***Colorants anthraquinoniques*** sont d'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines**.**

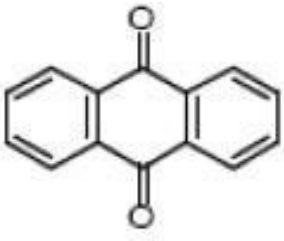


Figure I.2 : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique **[9].**

- ***Colorants indigoïdes*** tirent leur appellation de l'Indigo, dont ils dérivent.

Ainsi, les homologues sélénié, soufrés et oxygénés du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

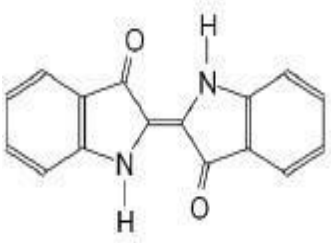


Figure I.3 : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde **[9].**

- ***Colorants xanthène*** dont le composé le plus connu et la fluorescéine sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

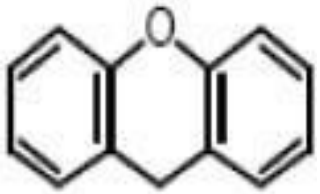


Figure I.4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène **[9].**

- ***Phtalocyanines*** ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.)**.**

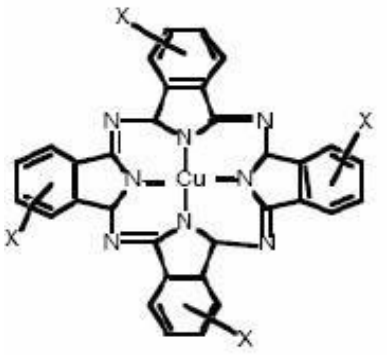


Figure I.5 : Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine **[9].**

- ***Colorants nitrés et nitrosés*** forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité

de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO2) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés)**.**

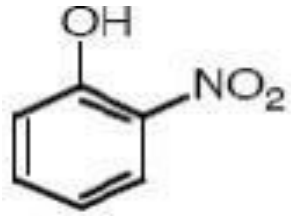


Figure I.6 : Structure moléculaire des colorants nitrés et nitrosés **[9].**

I.1.3.2. Classification selon la charge ionique

La classification des colorants selon leur charge ionique est très importante dans le domaine du traitement des eaux colorées, car elle permet de mieux comprendre le comportement des colorants en solution aqueuse ainsi que leurs interactions avec les fibres textiles ou les matériaux adsorbants. En effet, la fixation du colorant sur un substrat dépend de la nature des liaisons mises en jeu, lesquelles peuvent être ioniques, hydrogène, de Van der Waals ou covalentes. Selon la charge portée par la molécule colorante en solution, on distingue principalement les colorants ***anioniques***, les colorants ***cationiques*** et les colorants ***non ioniques***. Cette classification fournit des informations essentielles sur la solubilité des colorants dans le bain de teinture, leur affinité vis-à-vis des différentes fibres textiles, ainsi que leur aptitude à interagir avec des surfaces chargées au cours des procédés de traitement des effluents, notamment lors des opérations l'adsorption **[9]**.

☞ ***Échange d'ions***

L'échange d'ions est un procédé par lequel, sous certaines conditions, un matériau solide, généralement une résines échangeuses d'ions, attire un ion positif ou négatif en solution et libère simultanément un autre ion de même signe. Ce procédé de traitement des eaux par échange d'ions peut être appliqué aux effluents contenant des colorants **[10]**.

➢ ***Colorants acides ou anioniques***

Solubles dans l'eau grâce à la présence de groupements sulfonates ou carboxylates, ces colorant sont ainsi dénommés parce car ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) ainsi que certaines fibres synthétiques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre résulte principalement de

l'établissement de liaisons ioniques les groupements sulfonates du colorant et les groupements amino portés par les fibres textiles **[1,10].**

- ***Colorants basiques ou cationiques***

Les colorants basiques ou cationiques sont généralement des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les interactions s'établissent entre les sites cationiques du colorant et les sites anioniques présents sur les fibres. Longtemps en voie de disparition dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont connu un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent d'obtenir des nuances très vives et relativement résistantes **[1,10].**

- ***Colorants non ioniques ou dispersés***

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme de fine particules dispersée dans le bain de teinture. Lors d'une teinture à haute température, ils sont capables de diffuser à l'intérieur des fibres synthétiques puis de s'y fixer de manière durable **[1,10].**

I.1.3.3. Stabilité et persistance des colorants dans l'environnement

Les colorants synthétiques sont spécifiquement conçus pour résister à la lumière, à l'oxydation, aux opérations de lavage et aux variations de pH. Si ces propriétés sont particulièrement recherchées dans l'industrie textile, elles deviennent problématiques lorsque ces composés sont rejetés dans l'environnement. En effet Leur grande stabilité chimique limite leur biodégradation et prolonge leur persistance dans les milieux aquatiques **[2]**.

La persistance des colorants dépend étroitement de leur structure chimique. Les composés contenant plusieurs noyaux aromatiques, des liaisons azoïques ou des structures de type triphénylméthanes présentent généralement une résistance accrue aux traitements biologiques conventionnels. Par ailleurs, certains colorants peuvent subir des transformations chimiques ou biologiques conduisant à la formation de produits secondaires plus toxiques que la molécule initiale, notamment sous l'action de la lumière, de micro-organismes ou d'agents chimiques **[2, 11].**

La présence de colorants dans les eaux usées entraîne une augmentation de la demande chimique en oxygène (DCO), des modifications de pH, une élévation de la turbidité et une diminution de la transparence de l'eau. Pour ces raisons, l'élimination des colorants avant rejet dans le milieu récepteur constitue une exigence environnementale majeure et réglementaire **[11].**

I.2. Généralité sur le Vert Brillant

Le ***Vert Brillant (VB)***, également connu sous les appellations ***Brilliant Green*** ou ***Basic Green 1***, est un colorant synthétique appartenant à la famille des colorants basiques cationiques. Il est fréquemment utilisé comme molécule modèle dans les études consacrées au traitement des eaux colorées, en raison de sa forte intensité colorante, de sa bonne solubilité en milieu aqueux et de sa stabilité chimique élevée. Selon les travaux bibliographiques consultés**,** le Vert Brillant est employé dans divers domaines industriels, notamment la coloration du papier, du cuir, de la laine et de la soie. Toutefois, sa présence dans les effluents liquides industriels représente un enjeu environnemental important, en raison de son caractère toxique, de sa résistance à la biodégradation et de sa persistance dans les milieux aquatique**s [12,13]**.

I.2.1. Impact environnemental et Toxicité

Les colorants appartenant à la famille des triphénylméthanes, dont fait partie le ***Vert Brillant***, sont reconnus pour leur stabilité chimique élevée ainsi que pour leur toxicité potentielle vis-à-vis des organismes vivants. Plusieurs travaux ont montré que certains composés de cette famille peuvent présenter des effets génotoxiques sur les cellules bactériennes et mammifères **[14,15]**. En raison de sa structure aromatique complexe et de son caractère cationique, le Vert Brillant peut interagir avec les constituants cellulaires et provoquer des effets nocifs sur les microorganismes, les organismes aquatiques et, potentiellement, sur la santé humaine. Comme d'autres colorants triphénylméthanes, tels que le vert malachite et le cristal violet, sa dégradation peut conduire à la formation de produits intermédiaires parfois plus persistants ou plus toxiques que la molécule initiale **[16,17]**. Ces produits de transformation peuvent subir des réactions métaboliques similaires à celles observées avec certaines amines aromatiques, ce qui augmente le risque d'interaction avec l'ADN et d'apparition d'effets mutagènes ou cancérigènes **[15]**. Ainsi, le rejet du Vert Brillant dans les effluents liquides représente un danger environnemental important, car les traitements biologiques classiques peuvent s'avérer insuffisants et, dans certains cas, favoriser la formation de sous-produits toxiques. Pour cette raison, l'élimination du Vert Brillant

avant le rejet des eaux usées constitue une étape essentielle afin de limiter son impact sur les milieux aquatiques ainsi que sur la santé humaine **[19]**.

- ***Bioaccumulation :*** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher l'adsorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est assimilée, cette substance peut s'accumuler progressivement dans ses tissus. Ce phénomène, appelé bioaccumulation, concerne particulièrement les contaminants persistants présents dans les milieux aquatiques. Les espèces situées aux niveaux trophiques supérieurs de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, peuvent ainsi être exposées à des concentrations en substances toxiques nettement plus élevées que celles présentes dans l'environnement initial, pouvant atteindre plusieurs ordres de grandeur (jusqu'à 10^2–10^3 fois) en raison des phénomènes de biomagnification **[20].**

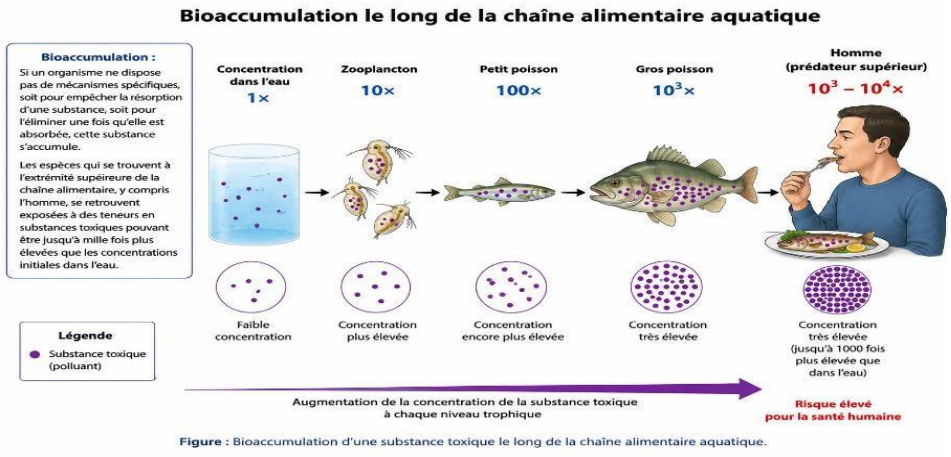


Figure I.7 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques dans une cours d'eau **[20].**

- ***Cancer :*** Si la plupart des colorants ne sont pas directement toxiques, une part significative de leurs métabolites peut présenter une toxicité élevée **[19]**. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent généralement après la dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation Dans le cas des colorants azoïques, cette dégradation peut conduire à la formation d'amines aromatiques cancérogènes **[20]**, tandis que les colorants triphénylméthanes peuvent générer des formes réduites dites **leuco-dérivés [21]**.

I.3. Effluents liquides textiles

I.3.1. Origine et composition des effluents colorés

Les effluents colorés de l'industrie textile proviennent principalement des opérations humides réalisées au cours du traitement des fibres et des tissus. Ces opérations comprennent le désencollage, le lavage, le blanchiment, la mercerisation, la teinture, l'impression et les traitements de finition. Parmi ces étapes, la teinture et l'impression sont considérées comme les principales sources d'eaux usées colorées, car une partie des colorants utilisés ne se fixe pas totalement sur les fibres et demeure présente dans le bain résiduel **[22]**.

La composition des effluents textiles varie selon la nature des fibres, du type de colorant utilisé, les auxiliaires de teinture ainsi que des conditions opératoires. Ces eaux usées peuvent contenir des colorants résiduels, des sels, des acides, des bases, des agents oxydants ou réducteurs, des tensioactifs, des dispersants, des agents mouillants, des huiles, des graisses, des métaux lourds et des matières en suspension. Les effluents issus des procédés de teinture peuvent également présenter des concentrations élevées en demande chimique en oxygène (DCO) et en demande biochimique en oxygène sur cinq jours (DBO_5), traduisant une forte charge organique **[22].**

Les colorants présents dans ces rejets sont généralement très stables, car ils sont conçus pour résister à la lumière, au lavage, à la température et aux agents chimiques. Cette stabilité rend leur élimination difficile par les procédés conventionnels de traitement des eaux. De plus, même à faibles concentrations, les colorants peuvent conférer une coloration visible à l'eau, ce qui rend ces effluents particulièrement préoccupants sur le plan environnemental **[23]**.



Figure I.8 : Rejet d'effluents colorés issus de l'industrie textile **[22].**

I.3.2. Effets sur les écosystèmes aquatiques

Les rejets d'effluents colorés issus de l'industrie textile exercent un impact considérable sur les écosystèmes aquatiques, en induisant des effets toxiques, mutagènes et parfois cancérigènes sur la faune et la flore. La présence de colorants dans les milieux aquatiques peut perturber les équilibres biologiques en réduisant la pénétration de la lumière, en modifiant la qualité physico-chimique de l'eau et en affectant les processus biologiques essentiels **[23].** Ces rejets peuvent également entraîner une perturbation des chaînes alimentaires par bioaccumulation des composés toxiques et de leurs produits de dégradation. En raison de leur stabilité chimique et de leur faible biodégradabilité, les effluents textiles nécessitent la mise en œuvre de **systèmes de traitement spécifiques**, faisant appel à des procédés physico-chimiques, biologiques ou membranaires, afin de réduire leur charge polluante avant leur rejet dans l'environnement **[23].**



Figure I.9 : Altération de la qualité des eaux de surface par les effluents textiles colorés **[23].**

I.3.3. Normes de rejet et exigences réglementaires

I.3.3.1. Normes de rejet

Les lignes directrices environnementales applicables à l'industrie textile recommandent des valeurs limites de rejet strictes afin de limiter l'impact des effluents sur le milieu récepteur. Ces valeurs incluent notamment un pH compris entre 6 et 9, une demande biologique en oxygène (DBO_5) inférieure ou égale à 30 mg/L, une demande chimique en oxygène (DCO) ne dépassant pas 160 mg/L, des matières en suspension inférieures à 50 mg/L, ainsi qu'une teneur en huiles et graisses limitée à 10 mg/L. Le respect de ces normes met en évidence la nécessité d'un traitement efficace et approprié des eaux usées textiles avant leur rejet dans le milieu naturel **[11].**

I.3.3.2. Législations Algériennes

La législation relative aux rejets d'eaux résiduaires industrielles est devenue de plus en plus stricte afin de faire face aux problèmes de pollution hydrique. L'Algérie dispose d'un cadre réglementaire spécifique, notamment la norme algérienne ***NA* n° 30 (2013)**, qui fixe les conditions et les seuils de rejet des effluents industriels dans le milieu hydrique. Dans ce contexte, plusieurs pratiques environnementales ont été progressivement mises en œuvre au sein des entreprises du secteur textile algérien dans une optique de prévention de la pollution. Ainsi, environ 10 % des entreprises réutilisent les bains de finissage, 5 % disposent de laboratoires automatiques de formulation des couleurs, 40 % appliquent des systèmes de prévention de la génération de produits périmés, et 50 % pratiquent un entretien préventif régulier de leurs installations **[24]**.

I.3.3.3. Législations internationales

À l'échelle internationale, plusieurs conventions et accords encadrent la protection des ressources hydriques et la lutte contre la pollution industrielle, notamment :

- ☞ Convention africaine 15 septembre 1968 sur la conservation de la nature et des ressources naturelles (IUCN ID : TRE-000492)
- ☞ Amendements à la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution 10 juillet 1995 (IUCN ID : TRE-001284) **[24]**.
- ☞ Convention des Nations Unies sur le droit de la mer, signée le 10 décembre 1982 (IUCN ID : TRE- 000753) **[24]**.

I.4. Méthodes de traitement des effluents colorés

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants ont été développées au cours des dernières années afin de réduire leur impact environnemental. Ces méthodes reposent sur différents principes et peuvent être classées en procédés chimiques, physiques, physico-chimiques et biologiques. La Figure (I.10) présente une synthèse des principales méthodes de traitement appliquées aux effluents colorés.

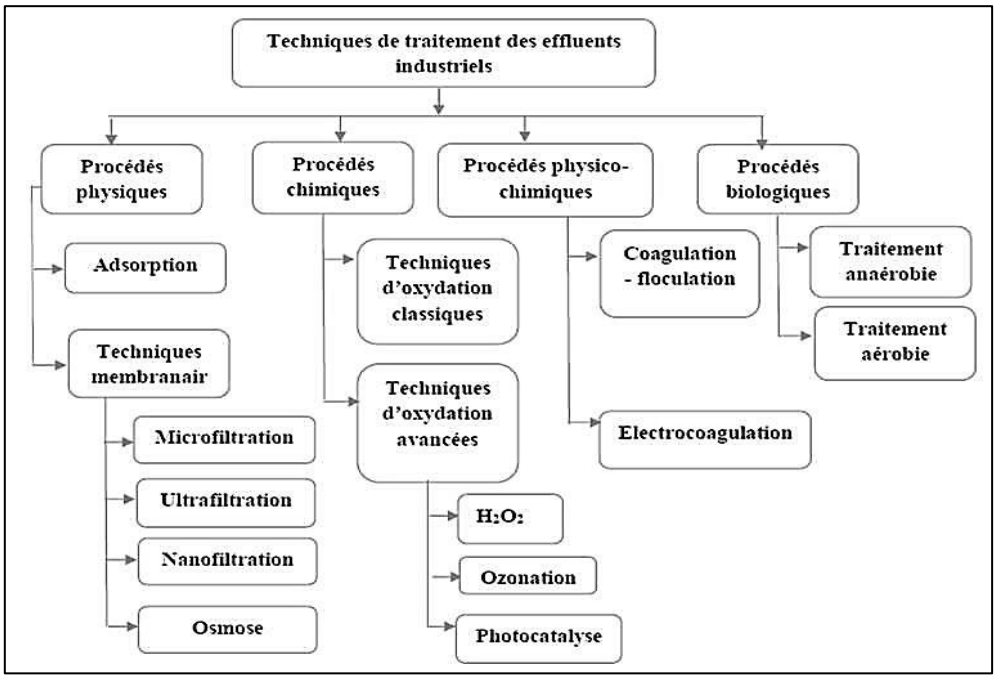


Figure I.10 : Différentes techniques de traitement des eaux usées **[10].**

I.4.1. Procédés physiques

Les prétraitements ont pour objectif d'éliminer des eaux usées les polluants solides les plus grossiers par des opérations telles que le dégrillage et le dégraissage. Il s'agit d'étapes simples de séparation physique permettant de réduire la charge polluante initiale. Les polluants dissous peuvent ensuite être éliminés par des méthodes physiques séparatives, notamment l'adsorption sur charbon actif ou la filtration membranaire **[25]**.

I.4.1.1 Adsorption

Lors du procédé d'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide par interaction avec un matériau adsorbant. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé pour la décoloration des eaux usées, en raison de sa grande surface spécifique et de son efficacité élevée **[2].** Toutefois, son coût élevé et la nécessité

de procédés de régénération limitent son utilisation à grande échelle. Pour pallier ces inconvénients, de nombreuses études se sont orientées vers la valorisation de ***matériaux naturels ou biosourcés*** (argiles, sciure de bois, résidus agricoles, etc.), moins onéreux et plus respectueux de l'environnement, pour l'élimination des colorants par adsorption **[25]**.

I.4.1.2 Filtration sur membrane

La filtration membranaire repose sur la rétention des polluants par une membrane semi-perméable, dont le diamètre des pores est inférieur à celui des espèces à éliminer. En fonction de la qualité de l'eau recherchée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. La nanofiltration est particulièrement utilisée pour le traitement des bains de teinture contenant des colorants réactifs, en agissant comme un filtre moléculaire. La microfiltration permet principalement de retenir les colorants dispersés ou de cuve, tandis que l'ultrafiltration est davantage employée pour la réduction de la demande chimique en oxygène (DCO) et des matières en suspension **[26]**.

I.4.2. Procédés chimiques

I.4.2.1. Procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique reposent sur l'utilisation d'oxydants puissants et variés, tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O_3), ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes sont couramment employées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris les colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques et réfractaires à la biodégradation, l'action de ces oxydants permet la transformation des molécules complexes en sous-produits plus facilement biodégradables par les microorganismes. L'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène est souvent utilisée en complément ou en alternative à l'adsorption sur charbon actif ou la nanofiltration **[27]**.

- ***Hypochlorite de sodium***

L'hypochlorite de sodium (NaOCl) s'attaque principalement aux fonctions amines des colorants et initie la destruction des liaisons azoïques. Toutefois, son utilisation dans les procédés de traitement des eaux usées est de plus en plus limitée en raison des effets

indésirables qu'il peut engendrer **[28]**, notamment la formation d'amines aromatiques et de composés organochlorés, reconnus pour leur caractère toxique et cancérigène. Ces inconvénients ont conduit à son remplacement progressif par l'ozone ou d'autres oxydants plus respectueux de l'environnement.

- ***L'ozone***

L'ozone est un oxydant extrêmement puissant, en raison de sa grande instabilité chimique. Le procédé d'ozonation est particulièrement efficace pour la dégradation des molécules de colorants contenant des doubles liaisons, dont la rupture conduit à la formation de composés de plus faible masse moléculaire. Les sous-produits issus de l'oxydation à l'ozone présentent généralement une meilleure biodégradabilité, ce qui facilite leur élimination ultérieure par des traitements biologiques **[29]**.

- ***Peroxyde d'hydrogène***

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est largement utilisé dans les procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de sa relative stabilité à l'état pur, son activation est nécessaire afin d'améliorer son efficacité oxydante **[28]**. Le rendement des procédés d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène dépend fortement de l'agent d'activation utilisé, les plus courants étant l'ozone, le rayonnement ultraviolet (UV) et les sels ferreux.

I.4.2.2. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques et électrochimiques, dont le développement connaît un essor important depuis environ trois décennies. Ces procédés visent à générer des espèces oxydantes très réactives, notamment les radicaux hydroxyles (•OH), capables de dégrader efficacement les molécules de colorants jusqu'à leur minéralisation partielle ou totale en CO_2 et H_2O, souvent sous l'action combinée du rayonnement ultraviolet et du peroxyde d'hydrogène **[29]**.

- ***Procédé d'oxydation avancée chimique : 'Réaction de Fenton'***

L'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, en particulier pour le traitement des eaux usées, a fait l'objet de nombreuses études au cours des deux dernières décennies. Ce réactif correspond au peroxyde d'hydrogène activé par des ions ferreux (Fe^{2+}) et constitue un agent oxydant particulièrement adapté au traitement des effluents contenant des colorants toxiques ou résistants à la biodégradation. La réaction

de Fenton permet une dégradation rapide des composés organiques complexes et améliore leur élimination par des procédés biologiques ultérieurs **[28]**.

- ***Procédés d'oxydation avancée électrochimique***

Le traitement des effluents colorés par électrochimie présente un intérêt croissant, dans la mesure où ce procédé se distingue par une bonne efficacité technique et économique. Les effluents traités ne présentent généralement pas de danger significatif pour les organismes vivants, et la mise en œuvre de cette méthode nécessite peu, voire aucun, ajout de réactifs chimiques, ce qui constitue un avantage environnemental et opérationnel important **[30]**.

- ***Procédés d'oxydation avancée photochimique***

La photodégradation des colorants peut se produire en présence ou en absence de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone. Ce procédé peut conduire à la minéralisation complète des molécules polluantes. L'efficacité de la photodégradation est principalement attribuée à la génération de radicaux hydroxyles (•OH), espèces hautement réactives responsables de l'oxydation des colorants **[29]**.

I.4.3. Procédés physicochimiques

I.4.3.1. Coagulation-précipitation

La technique de coagulation–floculation–décantation permet l'élimination des colorants par l'ajout de cations trivalents, tels que Fe^{3+} ou Al^{3+}. Ce procédé repose sur l'annulation du potentiel zêta par l'introduction d'un réactif chimique, entraînant la déstabilisation des particules colloïdales (coagulation), suivie de leur agglomération en microflocs (floculation), puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation des charges superficielles est réalisée à l'aide de coagulants minéraux à base de cations trivalents (sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique) ou de coagulants organiques de synthèse à caractère cationique, tels que l'épichlorhydrine-diméthylamine **[31]**.

I.4.3.2. Techniques membranaires

Les techniques membranaires sont des procédés de séparation reposant sur la perméation sélective à travers une membrane sous l'effet d'un gradient de pression. Leur efficacité dépend à la fois des propriétés des solutés (taille, structure, solubilité) et des

caractéristiques de la membrane ainsi que des conditions opératoires. Elles comprennent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse, ces deux dernières étant particulièrement performantes pour l'élimination des différentes classes de colorants **[32,33]**.

I.4.4. Procédés biologiques

Les procédés biologiques consistent à dégrader les polluants organiques présents dans l'eau à l'aide de microorganismes. On distingue principalement deux modes de traitement :

I.4.4.1. Traitement aérobie se déroule dans un bassin contenant des boues actives, où les polluants organiques subissent une biodégradation sous l'action des bactéries et d'autres microorganismes en présence d'oxygène. Après l'étape d'épuration, les boues sont séparées des eaux usées par sédimentation dans un décanteur **[34]**.

I.4.4.2. Traitement anaérobie repose sur la dégradation des polluants organiques par des microorganismes en absence d'oxygène. Ce procédé conduit principalement à la formation de dioxyde de carbone, de méthane et d'eau **[34]**.

I.5. L'Adsorption comme technique de référence

Parmi l'ensemble des techniques de traitement, l'adsorption, notamment sur charbon actif, s'est révélée être une méthode particulièrement efficace pour l'élimination des polluants présents dans l'eau. C'est dans ce contexte que s'inscrit le présent travail.

I.5.1. Définition de l'adsorption

Le terme « adsorption » a été introduit pour la première fois par Kayser en 1881 **[35,36]** afin de distinguer la condensation des gaz à la surface d'un solide de l'absorption, processus au cours duquel les molécules pénètrent dans la masse du matériau.

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Ce phénomène dépend à la fois des propriétés de l'interface et des caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant. Il résulte de l'existence de forces de surface de nature physique ou chimique, conduisant à deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption **[35,36]**.

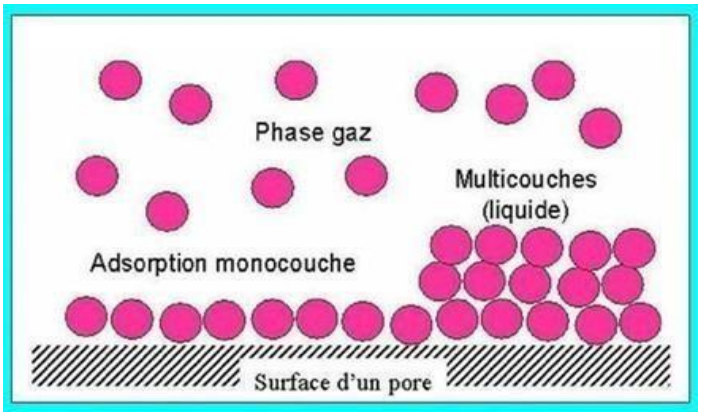


Figure I.11 : Schéma simplifié représentant le processus d'adsorption **[35,36].**

I.5.2. Types d'adsorption

La nature de l'adsorption dépend du type d'interaction établie entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On distingue généralement deux principaux mécanismes : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) **[35,36]**.

Ces deux mécanismes se différencient par la nature des forces mises en jeu, le caractère réversible ou irréversible du phénomène, l'énergie d'adsorption ainsi que le mode de formation des couches à la surface de l'adsorbant..

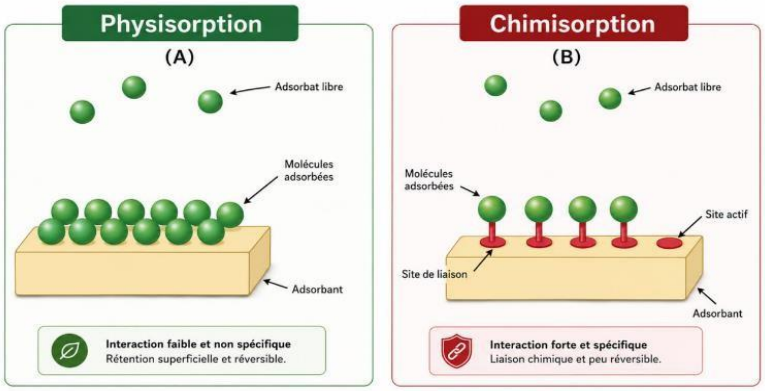


Figure I.12 : Adsorption physique et adsorption chimique **[35-39].**

I.5.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption impliquant la formation d'une ou plusieurs liaisons chimiques, de type covalent ou ionique, entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est généralement irréversible et s'accompagne d'une modification des molécules adsorbées, lesquelles ne peuvent former qu'une seule monocouche à la surface du solide **[37]**.

Dans ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol **[38]**.

I.5.2.2. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit généralement à des températures relativement basses. Les molécules de l'adsorbat peuvent s'accumuler à la surface de l'adsorbant sous forme de plusieurs couches (adsorption multicouche), avec des chaleurs d'adsorption généralement inférieures à 20 kcal/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces physiques faibles, telles que les interactions électrostatiques de type dipôle–dipôle, les liaisons hydrogène et les forces de Van der Waals, ce qui explique le caractère peu énergétique de ce mécanisme **[39]**. La physisorption est un processus rapide et réversible. Les principales caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Caractéristiques d'adsorptions physique et chimique **[35,39].**

Caractéristiques	*Adsorption physique*	*Adsorption chimique*
prise de saturation	Phénomène multicouche	Phénomène monocouches
Énergie d'activation	Aucune énergie d'activation	Peut-être impliquée
Température	Le rendement est plus appréciable pour une Température plus basse que celle du point d'ébullition de l'adsorbant.	L'adsorption a lieu même à une plus haute température
Nature du support	Le rendement dépend de l'adsorbant plus que l'adsorbat.	Dépend du support et de l'adsorbat (affinité spécifique).
Chaleur d'adsorption	De l'ordre de 40 Kcal/mole.	50-100 kcal/mole
Liaison	Physique de Van Der Waal	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente

I.5.3. Description du mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption se déroule généralement en quatre étapes successives. La **Fig. I.13** illustre un matériau adsorbant et les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les espèces organiques ou inorganiques susceptibles d'interagir avec le solide.

Avant leur fixation à la surface de l'adsorbant, les molécules du soluté traversent plusieurs étapes de transfert de matière :

1. ***Diffusion externe*** de l'adsorbat depuis la phase liquide vers la zone située au voisinage immédiat de la surface de l'adsorbant.

2. ***Diffusion extra-granulaire***, correspondant au transfert du soluté à travers le film liquide entourant les particules de l'adsorbant jusqu'à la surface des grains.

3. ***Diffusion intra-granulaire***, qui correspond au transfert du soluté à l'intérieur de la structure poreuse, depuis la surface externe des grains vers les sites actifs internes.

4. ***Étape d'adsorption proprement dite***, au cours de laquelle le soluté se fixe sur les sites actifs de l'adsorbant ; une fois adsorbée, la molécule est généralement considérée comme immobile.

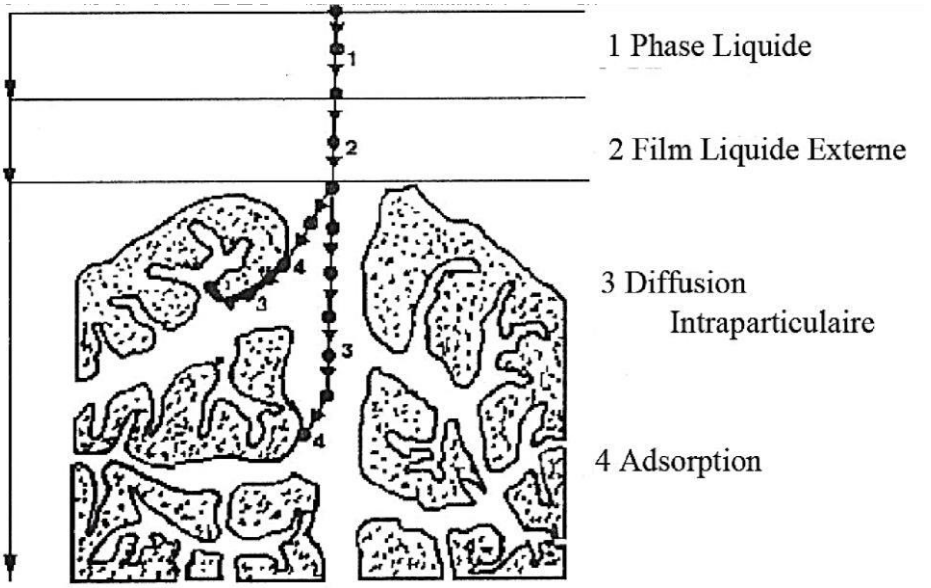


Figure I.13 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux **[40].**

I.5.4. Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption est un phénomène complexe régi par plusieurs paramètres physicochimiques. La compréhension et l'optimisation de ces facteurs sont essentielles pour améliorer l'efficacité de l'élimination des polluants présents dans les effluents aqueux.

- ***Structure de l'adsorbant*** **:** La surface spécifique, la granulométrie ainsi que la porosité de l'adsorbant, en particulier la présence de micropores et de mésopores, influencent fortement sa capacité d'adsorption. Une surface spécifique élevée permet

de disposer d'un plus grand nombre de sites actifs, favorisant ainsi les interactions avec l'adsorbat **[41].**

- ***Nature de l'adsorbat :*** Selon la règle de Lundelius, les substances faiblement solubles dans le solvant sont généralement mieux adsorbées. Par ailleurs, les caractéristiques moléculaires de l'adsorbat, telles que la masse molaire, la polarité et la nature des groupements fonctionnels, jouent un rôle déterminant dans le processus d'adsorption **[42].**
- ***Concentration initiale et polarité :*** La quantité de soluté adsorbée augmente généralement avec l'élévation de sa concentration initiale, bien que cette relation ne soit pas toujours linéaire. De plus, les adsorbants polaires présentent une affinité accrue pour les composés polaires, tandis que les adsorbants non polaires favorisent l'adsorption des molécules non polaires **[43]**.
- ***pH de la solution :*** Le pH influence directement la charge de surface de l'adsorbant ainsi que l'état d'ionisation de l'adsorbat. En milieu acide, l'adsorption des espèces anioniques est généralement favorisée, tandis qu'en milieu basique, l'adsorption des espèces cationiques devient plus importante **[44].**
- ***Température :*** La température constitue un paramètre clé du processus d'adsorption. L'adsorption physique, généralement exothermique, est favorisée à basse température. En revanche, la chimisorption, pouvant être de nature endothermique, est souvent favorisée par une augmentation de la température **[45].**
- ***Quantité d'adsorbant :*** L'augmentation de la masse d'adsorbant entraîne une hausse du nombre de sites actifs disponibles, améliorant ainsi la capacité d'adsorption. Toutefois, une optimisation de cette quantité est nécessaire afin d'éviter une consommation excessive et économiquement non rentable de l'adsorbant **[46].**
- ***Porosité et distribution des pores :*** La structure poreuse de l'adsorbant joue un rôle fondamental dans la rétention des molécules. Les matériaux microporeux présentent généralement une capacité d'adsorption élevée grâce à leur réseau de pores bien organisé, particulièrement adapté à la fixation des molécules de petite taille **[47].**

I.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques ont été proposés afin de décrire le comportement des isothermes d'adsorption. Parmi les plus utilisés figurent les modèles de ***Langmuir***

et de ***Freundlich***, en raison de la simplicité de leurs expressions mathématiques et de leur capacité à représenter de manière satisfaisante l'équilibre d'adsorption en milieu aqueux dans de nombreuses situations. Par ailleurs, des modèles plus élaborés ont été développés ces dernières années afin de mieux décrire les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat **[48]**.

I.6.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir décrit l'adsorption comme un processus chimique réversible se produisant en monocouche à la surface de l'adsorbant. Développée par **I. Langmuir** en 1915, cette isotherme repose sur plusieurs hypothèses fondamentales : la surface de l'adsorbant est supposée homogène, chaque site d'adsorption ne peut fixer qu'une seule molécule d'adsorbat, et aucune interaction n'existe entre les molécules adsorbées. En raison de ces hypothèses simplificatrices, le modèle de Langmuir est largement utilisé pour décrire les systèmes d'adsorption idéaux. L'expression mathématique de cette isotherme est donnée par la relation suivante **[49] :**

$$q = \frac{x}{m} = \frac{q_{max} * b * C_e}{1 + b * C_e} \qquad \textbf{Eq.1}$$

Où : **x :** quantité de soluté adsorbée (mg).

m : masse de l'adsorbant (g).

Ce : concentration à l'équilibre (mg/L).

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

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

b : constante de Langmuir de l'équilibre d'adsorption (L/mg).

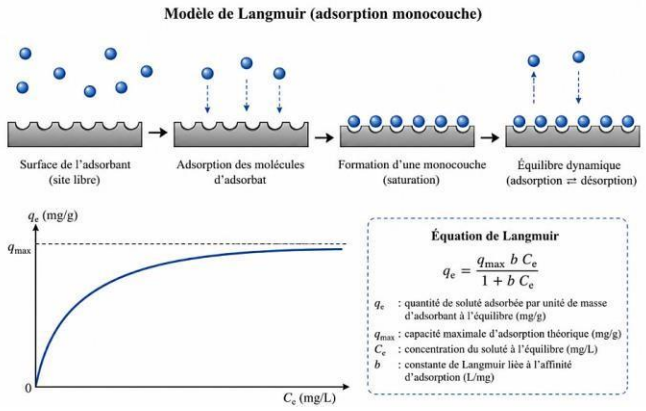


Figure I.14 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir **[49].**

I.6.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique de type logarithmique qui tient compte de l'hétérogénéité énergétique de la surface de l'adsorbant. Ce modèle suppose que les sites d'adsorption possèdent des énergies libres différentes et que le nombre de sites disponibles diminue de manière exponentielle lorsque l'énergie d'adsorption augmente. Grâce à cette approche, le modèle de Freundlich est particulièrement adapté à la description des systèmes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes. L'expression mathématique correspondante est présentée ci-dessous **[50]** :

$$q = K * C_e^{1/n} \qquad \textbf{Eq. 2}$$

Avec :

K : constante liée à la capacité d'adsorption,

1/n : constante liée à l'intensité de l'adsorption (si 1/n < 1, l'adsorption est favorable).

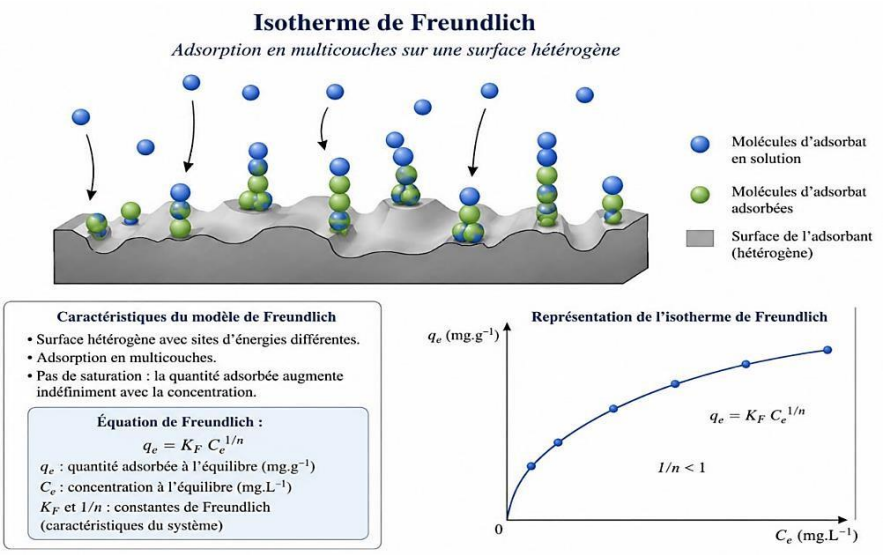


Figure I.15 : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich **[50].**

En Conclusion,

Ce chapitre a permis de présenter les principales notions générales relatives aux colorants textiles ainsi qu'aux effluents liquides générés par l'industrie textile. Il a été mis en évidence que les colorants synthétiques, largement utilisés pour leurs excellentes propriétés tinctoriales et leur grande stabilité, constituent une source majeure de pollution lorsqu'ils sont rejetés dans les milieux aquatiques sans traitement adéquat. Leur faible biodégradabilité, leur persistance dans l'environnement et leurs effets

toxiques potentiels représentent un risque significatif tant pour les écosystèmes aquatiques que pour la santé humaine.

Une attention particulière a été portée au **Vert Brillant**, retenu comme colorant modèle en raison de sa forte intensité colorante, de sa bonne solubilité dans l'eau et de sa stabilité chimique. Son appartenance à la famille des colorants triphénylméthanes lui confère des propriétés optiques intéressantes, mais également une toxicité potentielle, ce qui justifie la nécessité de développer des méthodes efficaces pour son élimination des eaux contaminées.

Par ailleurs, les différentes méthodes de traitement des effluents colorés ont été examinées, incluant les procédés physiques, chimiques, physico-chimiques et biologiques. Parmi ces approches, l'adsorption se distingue comme une technique particulièrement efficace, simple à mettre en œuvre et bien adaptée à l'élimination des colorants dissous. Les concepts fondamentaux liés à l'adsorption, ses mécanismes, les facteurs influençant son efficacité, ainsi que les modèles d'isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été présentés afin de mieux comprendre le comportement des systèmes adsorbant/adsorbat.

Références bibliographiques

[1] Benkhaya S, El Harfi S, El Harfi A. (2017). Classifications, properties and applications of textile dyes: a review. *Applied Journal of Environmental Engineering Science*. 3(3),311-320.

[2] Periyasamy AP. (2024). Recent advances in the remediation of textile-dye-containing wastewater: prioritizing human health and sustainable wastewater treatment. *Sustainability*.16(2), 495.

[3] Clottes J. (2016). La Préhistoire expliquée à mes petits-enfants. Paris: Seuil.

[4] Bechtold T, Mussak R. (2009). Handbook of Natural Colorants. Chichester: Wiley.

[5] Pagliaro M, Meneguzzo F. (2020). Natural dyes: historic, scientific, and technical developments. *Coloration Technology*. 136(2),107-118.

[6] Hammami S. (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : application à la dépollution des rejets industriels [mémoire/thèse].

[7] Christie RM. (2014). Colour Chemistry. Royal Society of Chemistry.

[8] Mehdjoubi K, Belmimouni M. (2010). Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités [mémoire de fin d'études DEUA Chimie]. Université de Tlemcen.

[9] Hemsas S. (2008). Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés: étude dynamique [mémoire de magister]. Université M'hamed Bougara Boumerdès.

[10] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*.77, 247-255.

[11] International Finance Corporation, (2007).World Bank Group. Environmental, Health, and Safety Guidelines for Textile Manufacturing. Washington (DC): World Bank Group.

[12] Rani S, Chaudhary S. (2023). Removal of brilliant green dye from wastewater using activated chickpea husk as an adsorbent. *Holistic Approach to Environment*.13(1), 1-9.

[13] Aggour, Y. A., Kenawy, E., Magdy, M., & Elbayoumy, E. (2025). Multifunctional copolymers for brilliant green dye removal: adsorption kinetics, isotherm and process optimization. *Environmental Science: Advances*, 4,787–808.

[14] Combes RD, Haveland-Smith RB. (1982). Mutation Research. *Reviews in Genetic Toxicology*.98(2), 101-243.

[15] Cho BP, Yang T, Blankenship LR. (2003). Chemical Research in Toxicology. 16, 285-294.

[16] Fernandes C, Lalitha VS, Rao KVK. (1991). Carcinogenesis. 12, 839-845.

[17] Culp SJ, Beland FA, Heflich RH. (2002). Mutation Research. 506-507, 55-63.

[18] Yatome C, Ogawa T, Koga D, Idaka E. (1981). Journal of the Society of Dyers and Colourists. 97, 166-168.

[19] INRS. (2004). Dermatoses professionnelles aux colorants. Document pour le médecin du travail. (100).

[20] INRS. (2001). Colorants réactifs dans le secteur de l'ennoblissement textile : pathologie allergique liée à leur utilisation. Document pour le médecin du travail. (85).

[21] Manahan SE. (1994). Environmental Chemistry. 6th ed. USA: Lewis Publishers.

[22] International Finance Corporation, (2007). World Bank Group. Environmental, Health, and Safety Guidelines for Textile Manufacturing. Washington (DC): World Bank Group;

[23] Kumar M, et al. (2025). Environmental risks of textile dyes and photocatalytic degradation approaches: a review. Discover Applied Sciences.

[24] Journal Officiel de la République Algérienne. Arrêté du 23 Safar 1434 correspondant au 6 janvier (2013) fixant les valeurs limites maximales et les données particulières relatives aux rejets d'effluents, de déversements ou de dépôts de matières de toute nature ne présentant pas de risques de toxicité ou de nuisance dans le domaine public hydraulique. JORA. 2013;(30).

[25] Taylor JS, Jacobs EP. (1996). Water treatment membrane processes. New York: McGraw-Hill, 9.1-9.70.

[26] Grosclaude G. (1999). L'eau. Tome II: usages et polluants. Paris : INRA,154.

[27] Crini G, Badot PM, Morin-Crini N, Torri G. (2007). Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées: une revue récente des méthodes proposées dans la

littérature. In: Crini G, Badot PM, editors. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Paris.

[28] Slokar YM, (1998). Le Marechal AM. Methods of decoloration of textile wastewaters. Dyes and Pigments.37, 335-356.

[29] Joseph O. (2009). Étude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués [thèse de doctorat]. Lyon: Université de Lyon.

[30] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*.77, 247-255.

[31] Kabdsali I, Gurel M, Tunay O. (2000). Characterization and treatment of textile printing wastewaters. Environmental Technology. 21, 1147-1155.

[32] Sahnoun S. (2011). Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles [mémoire de magister]. Université de Sétif.

[33] Ghaedi M, Hossainian H, Montazerozohori M, Shokrollahi A, Shojaipour F. (2011). A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. Desalination. 218, 226-233.

[34] Abdou MA, Konsowa AH, Ossman ME. (2008). Fuzzy-based simulation model for decolorization of industrial waste water. *Journal of Applied Sciences Research*. 4, 178-187.

[35] Ali I, et al. (2023). Recent trends in low-cost adsorbents for dye removal from wastewater: mechanisms and performances. 320, 137698.

[36] Sharma YC, et al. (2022). Adsorption technologies for wastewater treatment: a review on mechanisms and recent advances. Environmental Technology & Innovation. 28, 102943.

[37] Calvet R, Terce M, Arvieu JC. (1980). Annales agronomiques. 31, 385-427.

[38] Ferro-Garcia MA, Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo I, Moreno-Castilla AC. (1998). Langmuir. 14, 1880-1886.

[39] Senesi N. In: Gerstl Z, Chen Y, Mingelgrin U, Yaron B, editors. (1989). Berlin: Springer-Verlag, 37-90.

[40] Guerfi N, Boualem M. (2022). Optimisation de l'épaississement des boues activées par floculation. Revue Algérienne de Génie des Procédés. 14(3), 25-34.

[41] Zhou L, et al. (2023). Recent progress in porous materials for dye adsorption: design, mechanisms and performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 11(2), 110712.

[42] Ahmed MB, et al. (2023). Adsorption of organic pollutants from water by low-cost adsorbents: review on mechanisms and influencing parameters. *Chemosphere*. 327, 138469.

[43] Liu Y, et al. (2024). Molecular understanding of adsorption mechanisms in wastewater remediation. *Environmental Research*. 239,117095.

[44] El-Naggar NE, et al. (2022). Role of pH in heavy metal and dye removal: experimental and modeling approaches. *Journal of Water Process Engineering*. 47, 102733.

[45] Mohamed EA, et al. (2023). Thermodynamic and kinetic aspects of dye adsorption using sustainable adsorbents. *Environmental Advances*. 11, 100321.

[46] Chowdhury S, et al. (2022). Optimization of adsorbent dosage and economic assessment in dye removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production*. 350, 131399.

[47] Wu J, et al. (2023). Effect of porosity and surface chemistry on the adsorption performance of bio-based materials. *Bioresource Technology*. 369, 128347.

[48] Belayachi H, Belayachi A. (2006). Élimination du rouge de Congo par adsorption [mémoire de fin d'étude d'ingéniorat]. Université de Mostaganem.

[49] Alley ER. (2007). Water Quality Control Handbook. 2nd ed. USA: McGraw-Hill.

[50] De Boer JH, Lippens BC. (1964). Studies on pore system in catalysts III: pore-size distribution curves in aluminium oxide systems. *Journal of Catalysis*. 3, 38-43.

Chapitre II

Valorisation des noyaux d'olives comme bioadsorbant Préparation, régénération et réutilisation

Introduction

Un déchet peut être défini comme tout résidu issu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, ainsi que toute substance ou matériau abandonné par son détenteur. En Algérie, la gestion des déchets représente un enjeu environnemental majeur, les rejets mal maîtrisés constituant une source potentielle de pollution des sols et des ressources en eau.

Dans un point de vue d'économie circulaire et de développement durable, les déchets ne sont plus uniquement considérés comme des matières sans valeur, mais peuvent être transformés en ressources utiles à valeur ajoutée. Cette approche est particulièrement pertinente dans le contexte algérien, où la valorisation des déchets agro-industriels constitue une alternative prometteuse aux matériaux conventionnels.

Parmi ces déchets, les noyaux d'olives, générés en grande quantité par l'industrie oléicole en Algérie, représentent un résidu agricole lignocellulosique abondant, peu coûteux et riche en carbone. Après des traitements appropriés, ils peuvent être utilisés comme bioadsorbants efficaces pour le traitement des eaux polluées, grâce au développement d'une structure poreuse et de groupements fonctionnels favorables à l'adsorption des polluants.

Par ailleurs, la possibilité de régénérer et de réutiliser les bioadsorbants issus des noyaux d'olives constitue un atout important, permettant de réduire les coûts de traitement et la production de déchets secondaires. Ainsi, la valorisation des noyaux d'olives s'inscrit pleinement dans une stratégie durable et économiquement viable de gestion des effluents liquides et des déchets agro-industriels en Algérie.

II.1 Déchets agricoles et développement durable

Les déchets agricoles regroupent l'ensemble des résidus générés par les activités de production, de récolte et de transformation des produits agricoles. Ils peuvent provenir des cultures, des industries agroalimentaires ou des procédés de transformation des matières premières. Lorsqu'ils sont mal gérés, ces déchets peuvent engendrer d'importantes nuisances environnementales, notamment par leur accumulation, leur fermentation ou leur rejet direct dans le milieu naturel. Cette pollution affecte la qualité des sols, de l'air et des eaux, contribuant ainsi à la dégradation des écosystèmes **[1]**.

Cependant, les déchets agricoles ne doivent pas être considérés uniquement comme une source de pollution. Ils peuvent également constituer une matière première secondaire valorisable. Leur transformation en bioadsorbants, en composts, en biomatériaux ou en sources d'énergie permet de réduire leur impact environnemental tout en générant une valeur ajoutée. Des études récentes ont mis en évidence l'utilisation fructueuse de différents résidus agricoles pour la fabrication de matériaux fonctionnels, notamment pour l'adsorption de polluants aqueux **[2,3]**. Cette approche s'inscrit pleinement dans les principes du développement durable, qui visent à concilier la protection de l'environnement, l'efficacité économique et l'utilisation rationnelle des ressources naturelles **[4]**.

II.1.1 Déchets agro-industriels et économie circulaire

Les déchets agro-industriels désignent l'ensemble des résidus générés par l'industrie agroalimentaire et les activités agricoles associées. Ces résidus comprennent notamment les sous-produits issus des processus de transformation, tels que les graisses animales, les résidus de l'industrie laitière, les pulpes, les coques, ainsi que les amendements organiques. En raison de leur volume important et de leur nature biodégradable, ces déchets représentent un enjeu majeur en matière de gestion environnementale, de valorisation agronomique et de réduction des impacts écologiques lorsqu'ils sont mal maîtrisés **[5]**.

Dans ce contexte, l'économie circulaire propose une approche innovante visant à transformer ces déchets en ressources valorisables, telles que des matières premières secondaires, des sources d'énergie ou des fertilisants. Par le biais du recyclage, de la réutilisation et de la valorisation, cette stratégie permet de fermer la boucle du cycle de

production, de limiter l'extraction de ressources naturelles et de réduire la production de déchets ultimes. L'application des principes de l'économie circulaire au secteur agro-industriel contribue ainsi à améliorer l'efficacité des systèmes de production tout en favorisant un développement durable et économiquement viable **[6,7]**.

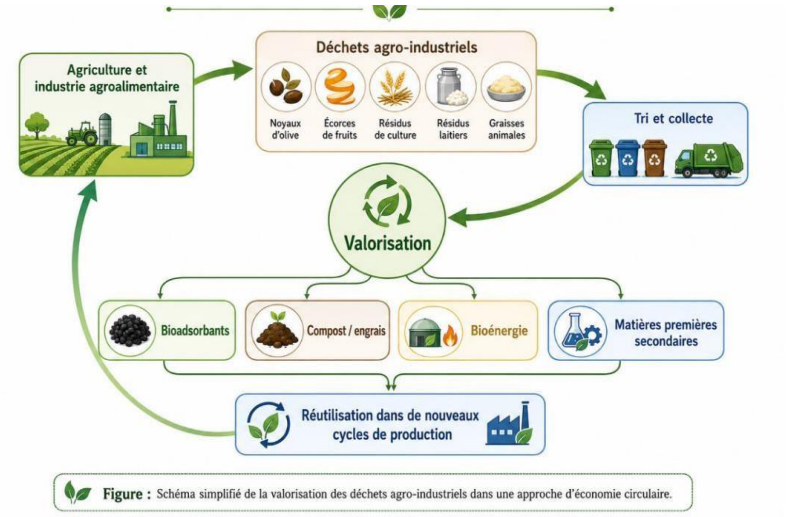


Figure II.1 : Schéma simplifié de la valorisation des déchets agro-industriels dans une approche d'économie circulaire **[6]**

II.1.2 Intérêt environnemental et économique de la valorisation

La valorisation des noyaux d'olives présente un double intérêt environnemental et économique. Sur le plan environnemental, elle contribue à réduire l'accumulation des déchets solides issus de l'industrie oléicole et à limiter les impacts négatifs liés à leur élimination, tels que la pollution des sols et des ressources hydriques. La transformation de ces résidus agro-industriels en matériaux utiles s'inscrit ainsi dans une démarche de gestion durable des déchets et de protection de l'environnement. Sur le plan économique, les noyaux d'olives constituent une matière première abondante et peu coûteuse, pouvant être exploitée pour la production d'adsorbants destinés au traitement des eaux polluées **[8]**.

Les adsorbants commerciaux, en particulier les charbons actifs, présentent généralement de bonnes performances d'adsorption, mais leur coût élevé de production, d'activation et de régénération constitue une contrainte majeure pour leur utilisation à grande échelle. En revanche, l'utilisation de déchets agricoles comme alternative permet de développer des matériaux adsorbants plus économiques et plus accessibles, tout en valorisant des ressources locales. Cette approche favorise également la mise en place de

solutions décentralisées et durables pour le traitement des eaux usées, notamment dans les régions agricoles et semi-industrielles **[9,10]**.

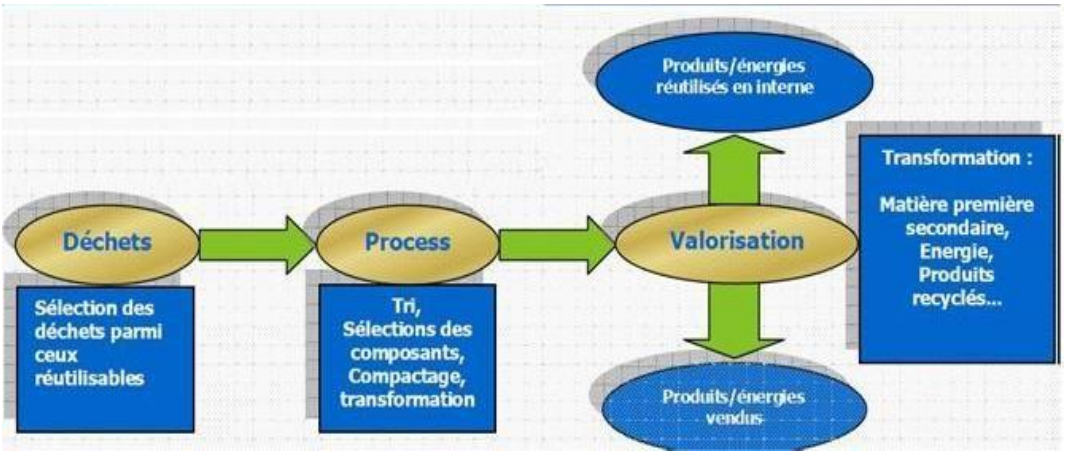


Figure II.2 : Procédé de valorisation des déchets **[6]**

II.2 Noyaux d'olives

L'olive est le fruit de l'olivier (*Olea europaea* L.), un arbre caractéristique du bassin méditerranéen, reconnu pour sa grande capacité d'adaptation aux sols pauvres, pentus et caillouteux, ainsi qu'aux conditions climatiques semi-arides. L'olivier commence généralement à produire des fruits à partir de l'âge de 4 à 5 ans, avec une alternance de production souvent biennale, et peut atteindre une hauteur d'environ 10 mètres tout en présentant une longévité pouvant dépasser plusieurs siècles **[11]**. La récolte des olives s'effectue généralement de la fin du mois de septembre pour les variétés précoces jusqu'à la fin du mois de février pour les variétés tardives. Elle peut être réalisée selon différentes techniques, notamment la cueillette manuelle, le gaulage permettant de faire tomber les fruits sur des filets disposés au sol ou le ramassage des olives tombées naturellement. Le choix de la méthode de récolte influence la qualité de l'huile produite ainsi que la quantité et la nature des sous-produits générés par l'industrie oléicole **[12]**.



Les noyaux d'olives constituent l'un des principaux sous-produits solides issus de l'extraction de l'huile d'olive. Ils représentent une fraction importante des résidus agro-industriels et sont principalement composés de cellulose, d'hémicellulose, de lignine et d'une teneur élevée en carbone **[13]**. Ces caractéristiques confèrent aux noyaux d'olives une structure rigide et une stabilité thermique intéressantes, faisant de ce matériau un

excellent précurseur pour la préparation de bioadsorbants **[14]**. Après des traitements physiques, chimiques ou thermiques appropriés, les noyaux d'olives peuvent développer une surface spécifique élevée et des groupements fonctionnels favorables à l'adsorption de divers polluants présents dans les eaux usées **[15]**.

II.2.1 Origine et disponibilité en Algérie

L'Algérie dispose d'un potentiel oléicole important, constituant une source abondante de sous-produits issus de l'industrie oléicole, notamment les noyaux d'olives. La superficie oléicole nationale est estimée à environ 383 443 hectares, comprenant près de 50 369 990 oliviers, dont 44 664 333 oliviers en vergers et 5 705 657 oliviers isolés. Parmi ces arbres, 30 527 175 oliviers sont en production, ce qui représente environ 61 % du nombre total d'oliviers plantés à l'échelle nationale **[16]**.

L'oliveraie nationale occupe environ 4,54 % de la superficie agricole utile totale, estimée à 8 465 040 hectares. La culture de l'olivier est principalement concentrée dans la région centrale du pays, qui regroupe environ 160 515 hectares, suivie par la région orientale avec 132 439 hectares et la région occidentale avec 73 032 hectares. Ces régions représentent respectivement 41,86 %, 34,54 % et 19,05 % de la superficie totale des oliveraies en Algérie. Par ailleurs, les régions du Sud participent progressivement au développement de l'oléiculture, avec une superficie estimée à 17 457 hectares, soit environ 4,55 % de la superficie nationale, contribuant ainsi à l'expansion de cette filière à l'échelle nationale **[16,17]**.

Cette large disponibilité géographique et quantitative des olives en Algérie engendre une production importante de résidus solides, notamment les noyaux d'olives, qui constituent une biomasse locale abondante et peu exploitée. Leur valorisation comme bioadsorbants pour le traitement des eaux polluées représente ainsi une opportunité environnementale et économique majeure, en adéquation avec les principes du développement durable et de l'économie circulaire **[18]**. La carte de la répartition de l'oléiculture en Algérie est présentée à la **figure II.3**.

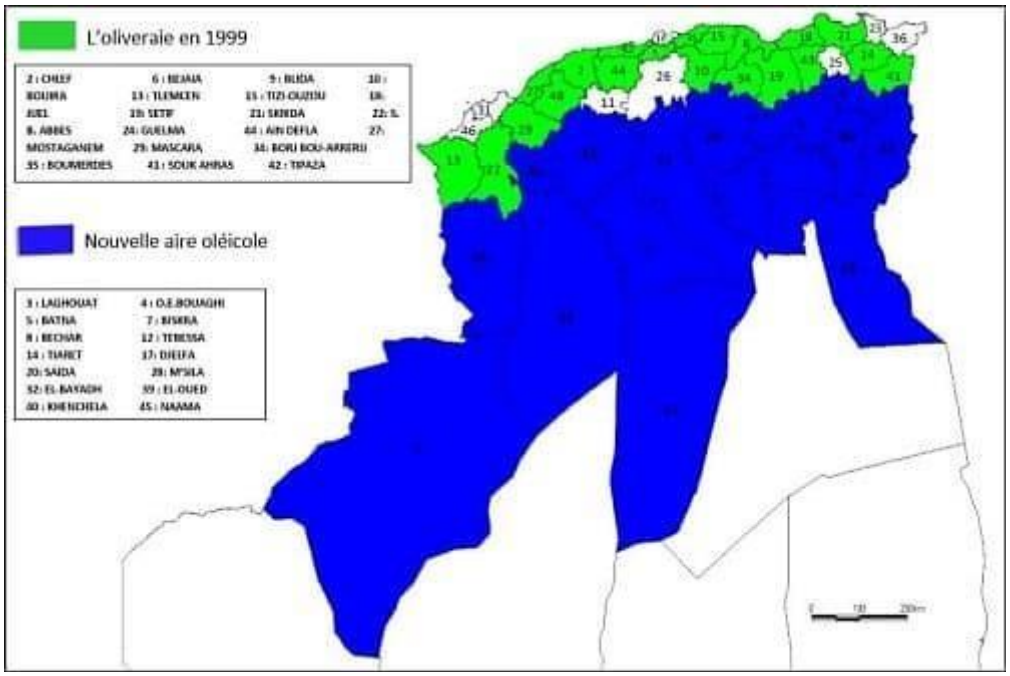


Figure II.3 : Carte oléicole d'Algérie **[19]**

II.2.2 Principales variétés d'oliviers en Algerie

L'oléiculture algérienne se caractérise par une grande diversité variétale, que l'on peut classer en deux grandes catégories selon leur destination principale **[20]** :

- ***Les variétés d'oliviers à huile***, parmi lesquelles les plus répandues sont ***Chemlal***, *Azeradj*, *Limli* et *Bouchouk* ;
- ***Les variétés d'oliviers de table***, dominées par la variété *Sigoise*, auxquelles s'ajoutent d'autres variétés introduites et locales.

Dans la région centre de l'Algérie, incluant la wilaya de ***Médéa***, la variété ***Chemlal*** est la plus représentative. Elle occupe environ 55 % de la superficie oléicole nationale et est particulièrement appréciée pour sa bonne adaptation aux conditions climatiques locales, sa productivité et la qualité de l'huile produite. Cette dominance variétale confère à la région un potentiel important en matière de production d'huile d'olive et de génération de sous-produits, notamment les ***noyaux d'olives***, susceptibles d'être valorisés.

II.3 Composition chimique et structure lignocellulosique des noyaux d'olives



Les noyaux d'olives sont constitués principalement de matière lignocellulosique, une structure complexe typique des biomasses végétales. Cette matrice est composée essentiellement de trois biopolymères : la ***cellulose***, l'***hémicellulose*** et la ***lignine***. La cellulose confère au matériau une structure fibreuse et une certaine résistance mécanique, tandis que l'hémicellulose et la lignine participent à la rigidité, à la cohésion structurale et à la stabilité chimique du noyau d'olive **[21]**.

La présence de ces biopolymères confère aux noyaux d'olives des propriétés physico-chimiques particulièrement intéressantes pour les applications d'adsorption. En effet, leur surface peut porter divers groupements fonctionnels, notamment des groupements ***hydroxyles (–OH)***, ***carboxyles (–COOH)*** et ***phénoliques***, capables d'interagir avec les polluants organiques et inorganiques. Ces interactions peuvent se produire par des mécanismes physiques (forces de Van der Waals, liaisons hydrogène) ou chimiques (complexation, échanges ioniques), favorisant ainsi la fixation des molécules de colorants présentes dans les effluents aqueux **[22,23]**.

Cependant, la structure compacte et peu poreuse du noyau d'olive à l'état brut peut limiter sa capacité d'adsorption. Pour améliorer ses performances, des traitements de préactivation sont généralement appliqués, tels que des traitements **physiques**, **thermiques** (carbonisation, activation thermique) ou **chimiques**. Ces procédés permettent d'augmenter la surface spécifique, de développer la porosité et de rendre les sites actifs plus accessibles, améliorant ainsi l'efficacité d'adsorption des colorants et autres polluants présents dans les eaux usées **[24]**.

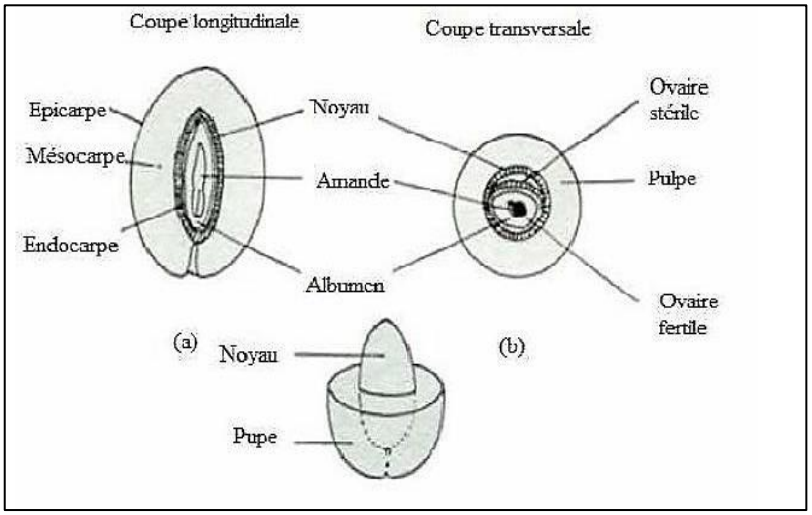


Figure II.4 : Coupe schématique du fruit de l'olive **[25]**

II.3.1 Composition chimique moyenne des noyaux d'olives

Les noyaux d'olives sont principalement constitués d'une fraction lignocellulosique, organisée autour de trois constituants majeurs, à savoir la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. La composition chimique moyenne rapportée dans la littérature est la suivante **[26,27]** :

- ***Cellulose*** *:* 35 à 45 %
- ***Hémicellulose*** *:* 15 à 25 %
- ***Lignine*** *:* 20 à 35 %

Cette répartition confère aux noyaux d'olives une structure rigide et stable, caractéristique des biomatériaux d'origine végétale.

Outre ces polymères structuraux, les noyaux d'olives contiennent de faibles proportions d'autres composés, notamment des substances extractibles (polyphénols, cires, composés aromatiques), des cendres minérales représentant généralement entre 1 et 3 %, ainsi qu'une très faible teneur en matières grasses résiduelles **[28,29]**.

La richesse en cellulose et en lignine favorise la présence de nombreux groupements fonctionnels actifs (–OH, –COOH, $–OCH_3$), ce qui rend ce matériau particulièrement intéressant pour des applications de ***biosorption et de valorisation environnementale***, notamment après des traitements d'activation appropriés **[30]**.

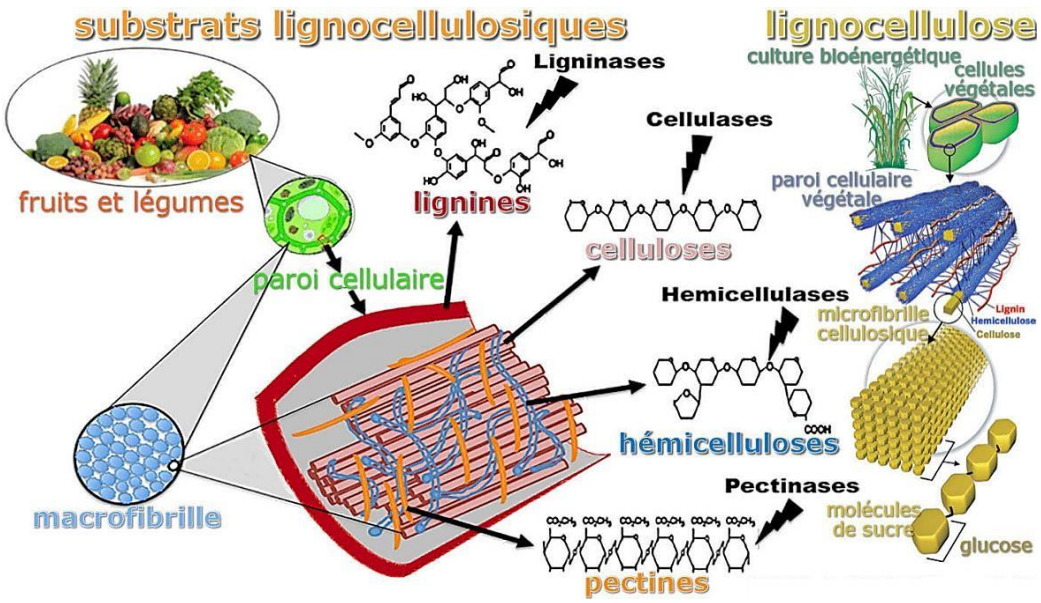


Figure II.5 : Structure des substrats lignocellulosiques et la lignocellulose dans fruits et légumes **[31]**

II.3.2 Applications des bioadsorbants issus des noyaux d'olives dans le traitement des eaux colorées

Les noyaux d'olives présentent une capacité remarquable d'adsorption des colorants présents dans les eaux usées, grâce à différents mécanismes physico-chimiques. Ceux-ci incluent principalement l'attraction électrostatique entre les charges opposées du colorant et de la surface du bioadsorbant, les liaisons hydrogène, les interactions hydrophobes, ainsi que les interactions π–π entre les structures aromatiques des molécules de colorants et la surface carbonée du matériau adsorbant **[32]**.

La transformation des noyaux d'olives en ***charbon*** ou en ***charbon actif***, par des traitements thermiques et/ou chimiques, permet de développer une structure poreuse plus étendue, d'augmenter la surface spécifique et de rendre les sites actifs plus accessibles. Ces modifications structurales améliorent considérablement la diffusion et la fixation des molécules polluantes, conduisant à des rendements d'élimination élevés pour divers colorants synthétiques tels que les colorants azoïques, basiques ou réactifs **[33,34]**.

Ainsi, les bioadsorbants issus des noyaux d'olives constituent une alternative prometteuse aux adsorbants conventionnels, notamment au charbon actif commercial. Leur faible coût, leur origine naturelle, leur abondance et leur disponibilité locale, en

particulier dans les pays méditerranéens comme l'***Algérie***, renforcent leur intérêt dans une démarche de ***traitement durable et écologiquement responsable des eaux colorées*** **[35]**.

De plus, ces bioadsorbants présentent un potentiel intéressant de ***régénération*** et de ***réutilisation***, permettant leur emploi sur plusieurs cycles d'adsorption sans perte significative de performance. Cette propriété renforce leur caractère ***innovant*** et ***durable*** dans le traitement des effluents liquides, en réduisant à la fois les coûts d'exploitation et la production de déchets secondaires.

II.4 Régénération et réutilisation des bioadsorbants

II.4.1. Importance de la régénération des bioadsorbants

La régénération constitue une étape essentielle intervenant après la saturation de la surface de bioadsorbant au cours du processus d'adsorption. Cette saturation résulte de l'occupation progressive des sites actifs par les polluants, ce qui limite, voire empêche, la fixation de nouvelles molécules sur la surface du matériau. La régénération permet ainsi de restaurer la capacité d'adsorption de bioadsorbant, d'en prolonger la durée de vie et de réduire la quantité de déchets solides générés, contribuant de ce fait à la protection de l'environnement et à une gestion plus durable des ressources **[36, 37]**. Par ailleurs, ce procédé joue un rôle déterminant dans la diminution des coûts d'exploitation des systèmes de traitement des eaux polluées, en limitant le recours au remplacement fréquent des bioadsorbants neufs **[38, 39]**.

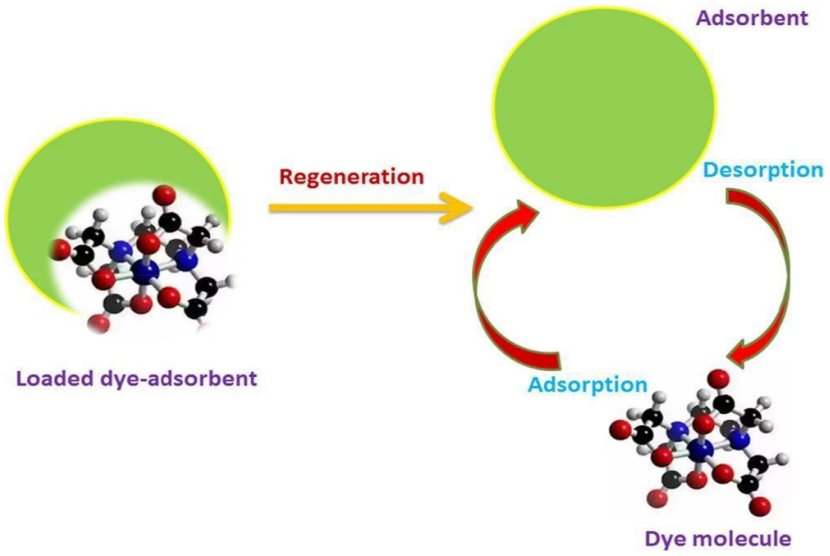


Figure II.6 : Adsorption et désadsorption du colorant à partir de l'adsorbant recouvert **[39]**

La régénération repose généralement sur deux étapes fondamentales : la désorption des polluants fixés à la surface du matériau et le séchage du solide régénéré. Cette opération peut s'accompagner de modifications physiques ou chimiques du matériau, réalisées par élévation de la température, variation de la pression ou application de forces motrices spécifiques. Plusieurs méthodes de régénération sont ainsi distinguées dans la littérature, notamment la régénération physique, chimique, thermique, électrochimique et biologique. Le choix de la méthode dépend de la nature de bioadsorbant, du type de polluant adsorbé et des objectifs économiques et environnementaux du procédé **[40, 41]**.

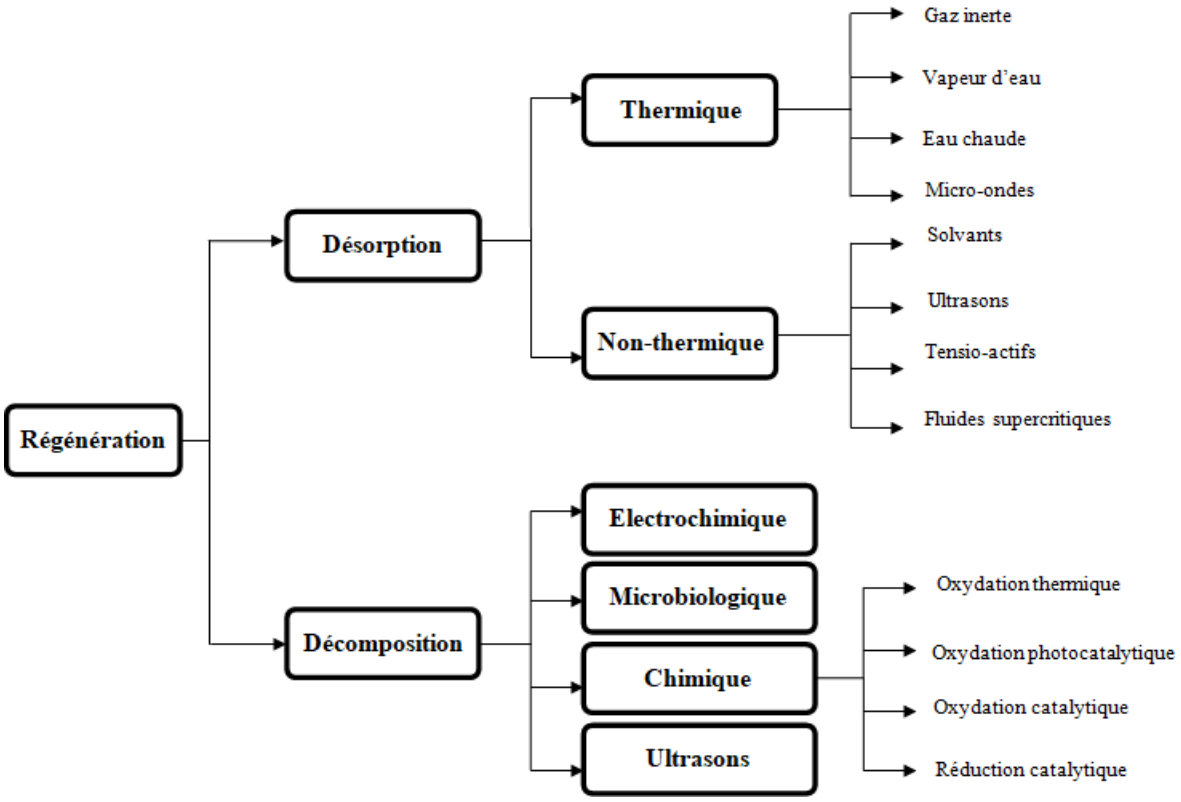


Figure II.7 : Différentes techniques de régénération du charbon dans le procédé d'adsorption **[42]**.

II.4.2. Régénération du charbon actif

Malgré les nombreux avantages de l'utilisation du charbon actif pour l'élimination des polluants organiques présents dans les effluents liquides, ce procédé conduit essentiellement à un transfert de la pollution d'un milieu aqueux vers un milieu solide. À l'issue du processus d'adsorption, le charbon actif se retrouve saturé en composés organiques, ce qui limite son efficacité et réduit sa valeur d'usage. Cette situation rend

indispensable l'introduction d'une étape de ***régénération***, visant à restaurer les propriétés adsorbantes du matériau et à réduire l'impact environnemental lié à son élimination **[42]**.

La régénération du charbon actif consiste à désorber ou détruire les polluants fixés sur sa surface, afin de permettre sa réutilisation sur plusieurs cycles d'adsorption, tout en maintenant des performances acceptables. Cette approche contribue significativement à la réduction des coûts d'exploitation et à l'amélioration de la durabilité des procédés de traitement des eaux usées, en particulier lorsque le charbon actif est issu de ressources agricoles renouvelables, telles que les noyaux d'olives.

D'une manière générale, la littérature distingue trois principales voies de régénération des charbons actifs : la ***régénération chimique*** et la ***régénération physique*** ou assistée (par thermique, micro-ondes, ultrasons ou procédés électrochimiques) et ***Biologique*** par des micro-organismes. Le choix de la méthode dépend de la nature du polluant adsorbé, du type de charbon actif utilisé et des contraintes économiques et environnementales du procédé **[42,43]**.

II.4.3 Méthodes de régénération (chimique, physique et biologique)

II.4.3.1. Régénération chimique :

La régénération chimique consiste à utiliser des agents chimiques tels que les acides, les bases ou les solvants organiques afin de désorber les polluants fixés à la surface de l'adsorbant. Ce procédé permet de rompre les interactions chimiques ou électrostatiques entre le polluant et les sites actifs du bioadsorbant. Appliquée aux bioadsorbants issus des noyaux d'olives, cette méthode est particulièrement efficace pour l'élimination des colorants organiques, tout en conservant une bonne capacité d'adsorption après plusieurs cycles **[44]**.

II.4.3.2. Régénération physique :

La régénération physique repose sur des traitements thermiques ou sur l'utilisation de procédés assistés, tels que les micro-ondes, les ultrasons ou la variation de pression. L'élévation de la température favorise la désorption des molécules adsorbées et la restauration partielle de la porosité du matériau. Cette méthode est largement utilisée pour les charbons actifs issus de biomasses lignocellulosiques, notamment les noyaux d'olives, en raison de sa simplicité et de son

efficacité, bien qu'elle puisse entraîner une légère perte de masse ou de surface spécifique après plusieurs cycles **[45]**.

Dans la présente étude, une attention particulière est portée à la ***régénération thermique*** du bioadsorbant issu des noyaux d'olives. Cette méthode consiste à soumettre le matériau saturé à une élévation contrôlée de la température afin de favoriser la désorption des polluants organiques « ***Vert Brillant*** » et la restauration des sites actifs. La régénération thermique a été retenue en raison de sa simplicité de mise en œuvre, de son efficacité pour les bioadsorbants lignocellulosiques et de sa compatibilité avec des applications à l'échelle industrielle.

II.4.3.3. Régénération biologique :

La régénération biologique repose sur l'action de micro-organismes capables de dégrader les polluants organiques adsorbés à la surface du bioadsorbant. Cette approche est considérée comme respectueuse de l'environnement, car elle nécessite peu d'énergie et limite l'utilisation de produits chimiques. Bien que son application soit encore limitée à l'échelle industrielle, elle présente un potentiel intéressant pour la régénération des bioadsorbants naturels, en particulier dans le cadre du traitement durable des effluents liquides faiblement concentrés en polluants [46].

II.4.4. Effet de la régénération sur la capacité d'adsorption

La régénération du bioadsorbant a un effet direct sur sa capacité d'adsorption, laquelle peut être partiellement ou largement restaurée après chaque cycle, selon la méthode utilisée. Dans le cas des bioadsorbants issus des noyaux d'olives, la régénération, notamment thermique ou chimique, permet de libérer les sites actifs occupés par les polluants et de réactiver la surface adsorbante. Toutefois, après plusieurs cycles de régénération, une légère diminution de la capacité d'adsorption peut être observée, généralement attribuée à l'altération de la structure poreuse, à la perte de masse ou à la modification des groupements fonctionnels de surface. Malgré cette baisse progressive, de nombreux travaux montrent que ces matériaux conservent des performances satisfaisantes sur plusieurs cycles, confirmant leur intérêt pour une application durable dans le traitement des effluents liquides **[47]**.

II.4.5. Avantages économiques et environnementaux de la régénération

La régénération des bioadsorbants, en particulier des charbons actifs dérivés de noyaux d'olives, offre des ***avantages économiques significatifs*** en réduisant la nécessité d'acheter ou de remplacer fréquemment des matériaux neufs. En prolongeant la durée de vie utile de l'adsorbant sur plusieurs cycles d'utilisation, les coûts globaux liés au traitement des eaux polluées diminuent, ce qui est particulièrement favorable pour des applications à grande échelle ou en milieu industriel **[48]**. Sur le plan ***environnemental***, la régénération limite la quantité de déchets solides générés et réduit l'extraction de nouvelles ressources carbonées, contribuant ainsi à une gestion plus durable des sous-produits agro-industriels. De plus, l'utilisation répétée de matériaux biosourcés comme les noyaux d'olives s'inscrit pleinement dans les principes de l'économie circulaire et de la réduction de l'empreinte écologique des procédés de dépollution **[49]**.

En conclusion,

Ce chapitre a mis en évidence l'intérêt des noyaux d'olives comme bioadsorbant à faible coût et respectueux de l'environnement pour le traitement des effluents liquides. La synthèse bibliographique a montré que les étapes de préparation et d'activation permettent d'améliorer significativement les propriétés adsorbantes du matériau, tandis que la régénération, notamment thermique, constitue une approche efficace pour prolonger sa durée de vie et réduire les coûts d'exploitation. Toutefois, les performances réelles du bioadsorbant et la stabilité de ses capacités d'adsorption après régénération dépendent fortement des conditions opératoires et du polluant ciblé. Ces constats justifient la mise en œuvre de la partie expérimentale suivante, consacrée à l'évaluation de l'efficacité d'adsorption et de la régénération thermique des noyaux d'olives dans des conditions contrôlées.

Références Bibliographique

[1] Zhang, Y., Zhao, X., & Liu, Z. (2021). Environmental impacts of agricultural waste accumulation and management strategies. *Journal of Cleaner Production*, 290, 125–146.

[2] Li, X., Fu, F., & Dionysiou, D. D. (2023). Sustainable materials derived from biomass for pollutant removal: Opportunities and challenges. *Chemical Engineering Journal*, 450, 138–156.

[3] Noman, E., & Song, H. (2024). Biomass-based adsorbents for organic and inorganic contaminants removal: A state-of-the-art review. *Bioresource Technology Reports*, 18, 100–453.

[4] Smith, T., & Wilson, A. (2023). Sustainable waste management and the circular economy in agriculture. *Sustainability Science*, 18(2), 411–429.

[5] Mirabella, N., Castellani, V., & Sala, S. (2020). Current options for the valorization of food manufacturing waste: A review. *Journal of Cleaner Production*, 65, 28–41.

[6] Esposito, B., Sessa, M. R., Sica, D., & Malandrino, O. (2021). *Towards circular economy in the agri-food sector*. *Sustainability*, 13, 161–175.

[7] Ubando, A. T., Felix, C. B., & Chen, W. H. (2020). Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review. *Bioresource Technology*, 299, 122–585.

[8] Mirabella, N., Castellani, V., & Sala, S. (2020). Current options for the valorization of olive oil industry waste: A review. *Journal of Cleaner Production*, 247, 119–134.

[9] Li, X., Fu, F., & Dionysiou, D. D. (2023). Agricultural waste-derived adsorbents for wastewater treatment: Advances and challenges. *Chemical Engineering Journal*, 452, 139–168.

[10] Noman, E., & Song, H. (2024). Sustainable bioadsorbents from agro-industrial wastes for water treatment applications. *Bioresource Technology Reports*, 18, 101–276.

[11] FAO. (2022). Olive production and sustainability in Mediterranean regions. Food and Agriculture Organization of the United Nations.

[12] Tous, J., & Romero, A. (2020). Olive harvesting techniques and their impact on oil quality and by-products. *Agricultural Engineering International: CIGR Journal*, 22, 45–56.

[13] Cuevas, M., Sánchez, S., Bravo, V., & García, J. (2021). Physicochemical properties of olive stone residues and their potential for environmental applications. *Waste and Biomass Valorization*, 12, 551–563.

[14] Li, X., Fu, F., & Dionysiou, D. D. (2023). Agricultural waste-derived adsorbents for wastewater treatment: Advances and challenges. *Chemical Engineering Journal*, 452, 139–168.

[15] Noman, E., & Song, H. (2024). Sustainable bioadsorbents from agro-industrial wastes for water treatment applications. *Bioresource Technology Reports*, 18, 101–276.

[16] Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural (MADR). (2021). *Statistiques agricoles – Filière oléicole* en Algérie. Alger, Algérie.

[17] FAO. (2022). Olive production and sustainability in North Africa. Food and Agriculture Organization of the United Nations.

[18] Benalia, A., Bouacha, M., & Drouiche, N. (2023). Valorization of olive oil industry by-products in Algeria: Environmental and economic perspectives. *Journal of Cleaner Production*, 382, 135–412.

[19] L'oléiculture en Algérie "Situation actuelle de l'oléiculture en Algérie'' 28 Décembre 2024, https://delicesolivier.com/olives-algerie. Consulter le :25/02/2026

[20] Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural (MADR). (2021). *Filière oléicole en Algérie : état des lieux et perspectives*. Alger, Algérie.

[21] Cuevas, M., Sánchez, S., Bravo, V., & García, J. (2021). Physicochemical characterization of olive stone biomass for environmental applications. *Waste and Biomass Valorization*, 12, 551–563.

[22] Li, X., Fu, F., & Dionysiou, D. D. (2023). Agricultural waste-derived adsorbents for dye removal from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 452, 139–168.

[23] Noman, E., & Song, H. (2024). Lignocellulosic biomass-based adsorbents for water treatment applications. *Bioresource Technology Reports*, 18, 101–276.

[24] Boucheffa, S., Drouiche, N., & Mameri, N. (2023). Preparation and characterization of activated carbon from olive stone for dye adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, 109–256.

[25] L'Olivier http://www.maison-huile.com/fr/news.php. Consulter le 13/01/2026

[26] García, A., Alriols, M. G., & Labidi, J. (2018). Characterization of lignocellulosic materials from olive stones for adsorption applications. *Industrial Crops and Products*, 120, 174–182.

[27] Nunes, L. J. R., Matias, J. C. O., & Catalão, J. P. S. (2020). Biomass valorization of olive stones: Chemical composition and potential applications. *Renewable Energy*, 152, 965–973.

[28] Khemmour, S., Boukhemkhem, A., & Bensafia, A. (2021). Chemical and structural characterization of olive stone biomass for environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105884.

[29] Mata-Sánchez, J., Pérez-Jiménez, J. A., & Díaz-Villanueva, M. J. (2019). Olive stone as a renewable raw material: Chemical composition and energy potential. *Waste and Biomass Valorization*, 10, 3365–3376.

[30] Abbas, M., Trari, M., & Boudrahem, N. (2022). Surface modification of olive stone-based biosorbents for dye removal from aqueous solutions. *Environmental Technology & Innovation*, 25, 102160.

[31] https://www.aquaportail.com/dictionnaire/definition/15355/lignocellulose. Consulter le 23/05/2026.

[32] Dawood, S., & Sen, T. K. (2018). Review on dye removal from wastewater using agricultural waste adsorbents. *Water Research*, 46(6), 1933–1946.

[33] Khemmour, S., & Bensafia, A. (2020). Preparation and characterization of activated carbon from olive stones for dye adsorption. *Environmental Technology*, 41(28), 3705–3717.

[34] Abbas, M., Trari, M., & Boudrahem, N. (2022). Enhanced adsorption of azo dyes using chemically activated olive stone biochar. *Environmental Technology & Innovation*, 25, 102160.

[35] Nunes, L. J. R., Matias, J. C. O., & Catalão, J. P. S. (2020). Sustainable valorization of olive by-products for environmental applications. *Renewable Energy*, 152, 965–973.

[36] Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., et al. (2022). Biochar regeneration and reusability in water treatment applications: mechanisms and performance. *Chemosphere*, 286, 131–154.

[37] Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., & Pittman, C. U. Jr. (2020). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, engineered biochar, and other carbonaceous adsorbents: Regeneration and reuse. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 829–858.

[38] Gupta, V. K., & Suhas. (2021). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review: Regeneration techniques and economics. *Journal of Environmental Management*, 277, 111–291.

[39] El Messaoudi N, El Khomri M, Chlif N et al (2021) Desorp- tion of Congo red from dye-loaded phoenix dactylifera date stones and Ziziphus lotus jujube shells. Groundw Sustain Dev 12,100552.

[40] Li, X., Fu, F., & Dionysiou, D. D. (2024). Regeneration and reuse of agricultural waste-derived adsorbents: Current status and future directions. *Chemical Engineering Journal*, 467, 140–567.

[41] Silva, A. T. C., Dotto, G. L., & Pinto, L. A. A. (2022). Adsorbent reuse by effective regeneration approaches for dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, 108–423.

[42] Hadj-Otmane Chahinez, 2024. Synthèse des charbons à base d'un biomatériau local : Caractérisation et propriétés d'adsorption des colorants synthétiques en milieux aqueux. Thèse de doctorat, Biskra.

[43] BENABBAS Khaled, 2020. Intensification de la sorption de colorants textiles par la biomasse sèche de lentilles d'eau- Effet de prétraitements chimique et mécanique du biosorbant. Thèse de doctorat, Annaba.

[44] Boukhalfa, N., Boutahala, M., & Benhamou, A. (2022). Chemical regeneration of activated carbon derived from olive stones for dye adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 108476.

[45] Li, X., Fu, F., & Dionysiou, D. D. (2023). Physical regeneration strategies of agricultural waste-based adsorbents. *Journal of Cleaner Production*, 387, 135288.

[46] Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., & Guo, W. (2021). Biological regeneration of low-cost biosorbents for wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 320, 124180.

[47] Li, X., Fu, F., & Dionysiou, D. D. (2023). Effect of regeneration cycles on adsorption capacity of biomass-derived adsorbents. *Journal of Cleaner Production*, 387, 135288.

[48] Silva, A. T. C., Dotto, G. L., & Pinto, L. A. A. (2022). Regeneration and reuse approaches for carbonaceous adsorbents used in dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 108423.

[49] da Silva Santos, D. H., et al. (2022). Regeneration of dye-saturated activated carbon through advanced oxidative processes: A review. *Heliyon*, 8, e10205.

Chapitre III
Matériels et Méthodes

Introduction

Dans une optique de développement durable et de valorisation des déchets agricoles, le présent chapitre décrit les matériaux et les méthodes expérimentales mises en œuvre pour l'élimination du ***Vert Brillant 'VB'*** à partir de solutions aqueuses. Les noyaux d'olives ***''Chemlal''***, sous-produit abondant de l'industrie oléicole dans la wilaya de Médéa, ont été sélectionnés comme matière première biosourcée pour l'élaboration de bioadsorbants à faible coût. Afin d'évaluer l'impact des traitements thermiques et physico-chimiques sur les performances d'adsorption, plusieurs formes de noyaux d'olives ont été préparées et étudiées, à savoir : les noyaux d'olives bruts (NO_{brute}), les noyaux d'olives calcinés ($NO_{calciné}$), les noyaux d'olives calcinés activés ($NO_{calciné\ activé}$), ainsi que leurs formes régénérées correspondantes ($NO_{calciné\ régénéré}$ et $NO_{calciné\ activé\ régénéré}$). L'objectif principal de cette étude est de récupérer ce colorant en utilisant ces bioadsorbants spécifiques.

Les essais d'adsorption ont été réalisés en mode discontinu afin d'analyser de manière systématique l'influence des principaux paramètres opératoires, notamment le pH de la solution, la concentration initiale du colorant, la masse de bioadsorbant, le temps de contact et la température, sur l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption du Vert Brillant ***'VB'***. De plus, différents modèles d'isothermes d'adsorption ont été examinés afin de mieux comprendre le comportement du système adsorbant–colorant et les mécanismes d'interaction mis en jeu. Par ailleurs, une attention particulière est portée à l'étude de la régénération et de la réutilisation des différents bioadsorbants, dans le but d'évaluer leur stabilité, leur durabilité et le maintien de leurs performances après plusieurs cycles d'utilisation, condition essentielle pour une application durable dans le traitement des effluents liquides textiles.

III.1. Produits et réactifs

III.1.1. Produits

III.1.1.1. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés au cours de notre étude sont regroupés dans le tableau (III.1) suivant :

Tableau III.1 : Produits chimiques utilisés.

Produits chimiques	***Masse molaire (g/mol)***	***Densité***	***Pureté (%)***
NaOH	40	2,15 g/cm^3	**97**
HCl	34,46	1,84 g/cm^3	**37**
$NaHCO_3$	84,01	2,2 g/cm^3	**99**
H_3PO_4	98	1,71 g/cm^3	**85**
KNO_3	**101,1**	**2,11 g/cm^3**	**95**

- ***Matériaux bioadsorbants***

Dans cette étude, plusieurs matériaux bioadsorbants à base de ***noyaux d'olives ''NO''*** ont été préparés et évalués pour leur efficacité dans l'adsorption du ***Vert Brillant ''VB''*** à partir de solutions aqueuses. Les matériaux étudiés comprennent les noyaux d'olives bruts, les noyaux d'olives calcinés, les noyaux d'olives calcinés activés, ainsi que leurs formes régénérées correspondantes, à savoir les noyaux d'olives calcinés régénérés et les noyaux d'olives calcinés activés régénérés. Cette diversité de traitements permet d'analyser l'influence des procédés thermiques, d'activation et de régénération sur les propriétés physico-chimiques des bioadsorbants et sur leurs performances d'élimination du colorant.

- ***Charbon actif***

Le charbon actif étudié dans ce travail est issu de la valorisation des noyaux d'olives calcinés, utilisés comme matière première biosourcée pour la production d'un adsorbant à porosité développée.

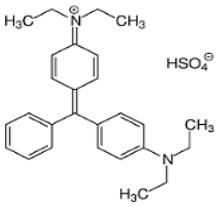
III.2. Polluant ''Vert Brillant''

Afin d'évaluer les performances d'adsorption des bioadsorbants à base de noyaux d'olives, le ***Vert Brillant (VB)*** a été retenu comme polluant modèle. Le Vert Brillant est un colorant organique cationique appartenant à la famille des colorants triphénylméthanes, largement utilisé dans l'industrie textile, ainsi que dans les secteurs du papier, du cuir et des plastiques. Sa formule chimique est généralement exprimée

comme **$C_{27}H_{34}N_2O_4S$**, et il se caractérise par une forte solubilité dans l'eau et une stabilité chimique élevée **[1].**

Le Vert Brillant est également employé comme agent antimicrobien, notamment en aquaculture et en médecine vétérinaire, ce qui contribue à sa présence fréquente dans les effluents industriels et les eaux usées. Toutefois, ce colorant est reconnu pour sa toxicité potentielle vis-à-vis des organismes aquatiques et pour ses effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine, même à faibles concentrations. Sa résistance aux traitements biologiques conventionnels rend son élimination particulièrement difficile, ce qui justifie l'intérêt croissant pour des méthodes alternatives telles que l'adsorption à l'aide de matériaux biosourcés à faible coût **[2].** De nombreuses recherches ont également été réalisées sur l'élimination du vert brillant **[3].**

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques de Vert Brillant **[4]**

Nom UICPA	Hydrogénosulfate de 4-{4(diéthylamino)phénylméthylidène}-N,N-diéthylcyclohexa-2,5-dién-1-iminium
Structure chimique	 
Synonyme	Malachite green G, Emerald green, Solid green JJO, Diamond green G, Aniline green, Benzaldehyde green, Fast green J
Type	Cationique
Formule	$C_{27}H_{34}N_2O_4S$
Masse molaire	482,64 g/mol
T° fusion	210°C
Solubilité	100 $g.L^{-1}$ (eau)
λmax	625 nm
Apparence	Poudre ou cristaux vert rappelant la malachite

III.2.1. Propriétés optiques

Le ***Vert Brillant*** présente des propriétés optiques remarquables étroitement liées à sa structure moléculaire conjuguée, caractéristique des colorants appartenant à la famille des triphénylméthanes. Cette conjugaison électronique étendue favorise des transitions électroniques de type $\pi \rightarrow \pi^*$, conférant au colorant une forte capacité d'absorption dans le domaine du visible et expliquant ainsi sa coloration verte intense en solution aqueuse. Le spectre d'absorption UV–Visible du Vert Brillant met en évidence une bande d'absorption principale située généralement dans l'intervalle 622–625 nm, correspondant à la longueur d'onde maximale d'absorption (λmax). Cette valeur de λmax est associée à la transition électronique dominante responsable de la teinte caractéristique du colorant **[5].**

La relation entre l'absorbance et la concentration du colorant est généralement décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$\boldsymbol{A = \varepsilon\, x\, L\, x\, C = Log\,(\frac{I_0}{I})} \qquad \textit{eq.01}$$

Avec :

A : Absorbance (sans unité)

ε: Coefficient d'extinction molaire (en $L \cdot mol\text{-}^{1} \cdot cm^{-1}$)

L : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve, en cm)

C : Concentration du composé (en mol/L)

I_0 : Intensité initiale de la lumière traversée.

I : Intensité de la lumière transmise.

II.2.2. Matériels utilisés

Les matériels utilisés au cours de notre étude sont regroupés dans le tableau (III.3) ci-dessous :

Tableau III.3 : Matériels utilisées.

Equipements	*Références*
pH mètre	-Marque : OHAUS **-Model :** STARTER3100
Etuve	-Marque : Memmert -Model : UNB
Four à moufle	**-Marque :** Nabertherm **Model :** L-151T3RN LT
Agitateur chouffant	-Marque : start - Model : UC152
Agitateur multi poste	-Marque : OVAN - Model : MM50E
Balance	-Marque : KERN **- Model :** ALS 220-4N
Thermomètre	**-Marque :** OHAUS (pH mètre et Thermomètre) **-Model :** STARTER3100
Spectrophotomètre UV-visible	**-Marque :** SHIMADZU UV-MINI -Model : UV-1240
FTIR	-Marque : SHIMADZU **-Model :** RTIR 8400

III.3. Préparation de charbon actif

Le charbon actif utilisé dans cette étude a été préparé à partir de noyaux d'olives (NO), sélectionnés comme précurseur biosourcé. Dans un premier temps, les noyaux d'olives ont été soigneusement lavés à l'eau distillée afin d'éliminer les poussières et les impuretés superficielles. Ils ont ensuite été séchés dans une étuve à 105 °C pendant 24 heures. Après séchage, les noyaux d'olives ont été broyés puis tamisés afin de

sélectionner une fraction granulométrique comprise entre 1 mm et 2 mm, adaptée aux essais d'adsorption.

a) ***Lavage,*** Les noyaux d'olives ont été lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une eau de lavage claire. Cette étape vise à éliminer les impuretés, les poussières et les particules étrangères présentes à la surface du matériau, susceptibles d'influencer les propriétés adsorbantes du charbon actif et la reproductibilité des résultats expérimentaux. **[6].**



Figure III.1 : Lavage des noyaux d'olives utilisés.

b) ***Séchage,*** Après le lavage, les noyaux d'olives ont été séchés dans une étuve à 105 °C pendant une durée de 24 heures. Ce traitement permet d'éliminer l'humidité résiduelle contenue dans le matériau et d'assurer une meilleure efficacité des étapes ultérieures de traitement thermique et d'activation.



Figure III.2 : Étuve à convection de marque MEMMERT, modèle UNB300, disponible au laboratoire pédagogique de SNV.

c) ***Broyage,*** Les noyaux d'olives séchés ont ensuite été broyés afin d'obtenir un matériau de granulométrie homogène. Le broyage permet de réduire la taille des particules, d'augmenter la surface spécifique accessible et de faciliter les opérations de tamisage

ainsi que les phénomènes d'adsorption lors des essais expérimentaux. Cette étape est cruciale pour assurer une bonne reproductibilité des résultats lors des tests d'adsorption.

NB : Cette granulométrie permet d'augmenter la surface de contact entre l'adsorbant et le polluant et facilite la diffusion du colorant dans les pores du charbon actif **[7]**.

d) ***Tamisage,*** Les particules obtenues après broyage ont été séparées mécaniquement à l'aide d'un tamiseur afin de sélectionner une fraction granulométrique comprise entre 1 mm et 2 mm. Les échantillons ainsi tamisés ont été conservés dans des flacons propres et hermétiquement fermés, à l'abri de l'humidité et de toute contamination, jusqu'à leur utilisation dans les essais d'adsorption.

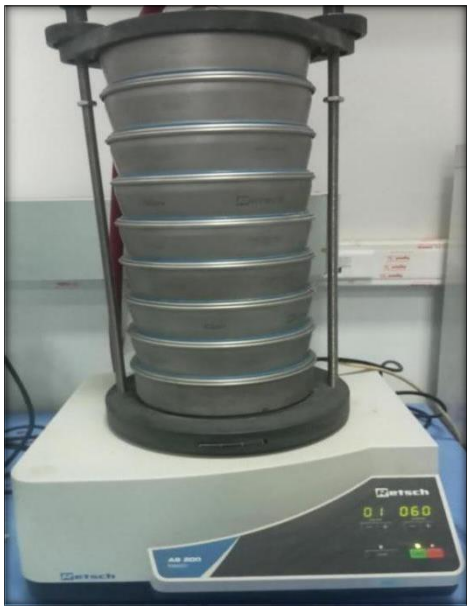


Figure III.3 : Tamisage des noyaux d'olives.

e) ***Calcination***

La calcination des noyaux d'olives prétraités a été réalisée dans un four à moufle afin de transformer le matériau brut en un charbon de base présentant une structure carbonée plus développée. Les échantillons tamisés ont été placés dans des creusets en céramique puis introduits dans le four. Le traitement thermique a été effectué à une température de **750 °C** pendant une durée déterminée, sous atmosphère contrôlée ou en conditions limitées en oxygène, afin de favoriser la carbonisation du matériau et d'éviter une combustion excessive **[8].**

Cette étape de calcination permet l'élimination des composés organiques volatils, la décomposition partielle des constituants lignocellulosiques (cellulose, hémicellulose et

lignine) et la formation d'une matrice carbonée riche en pores. Le matériau obtenu, désigné comme noyaux d'olives calcinés (NOcalciné), constitue la base pour les étapes ultérieures d'activation et de régénération, et présente des propriétés structurales favorables à l'adsorption du ***Vert Brillant*** en solution aqueuse **[9].**

Les étapes de préparation schématique des bioadsorbants sont représentées comme suit :

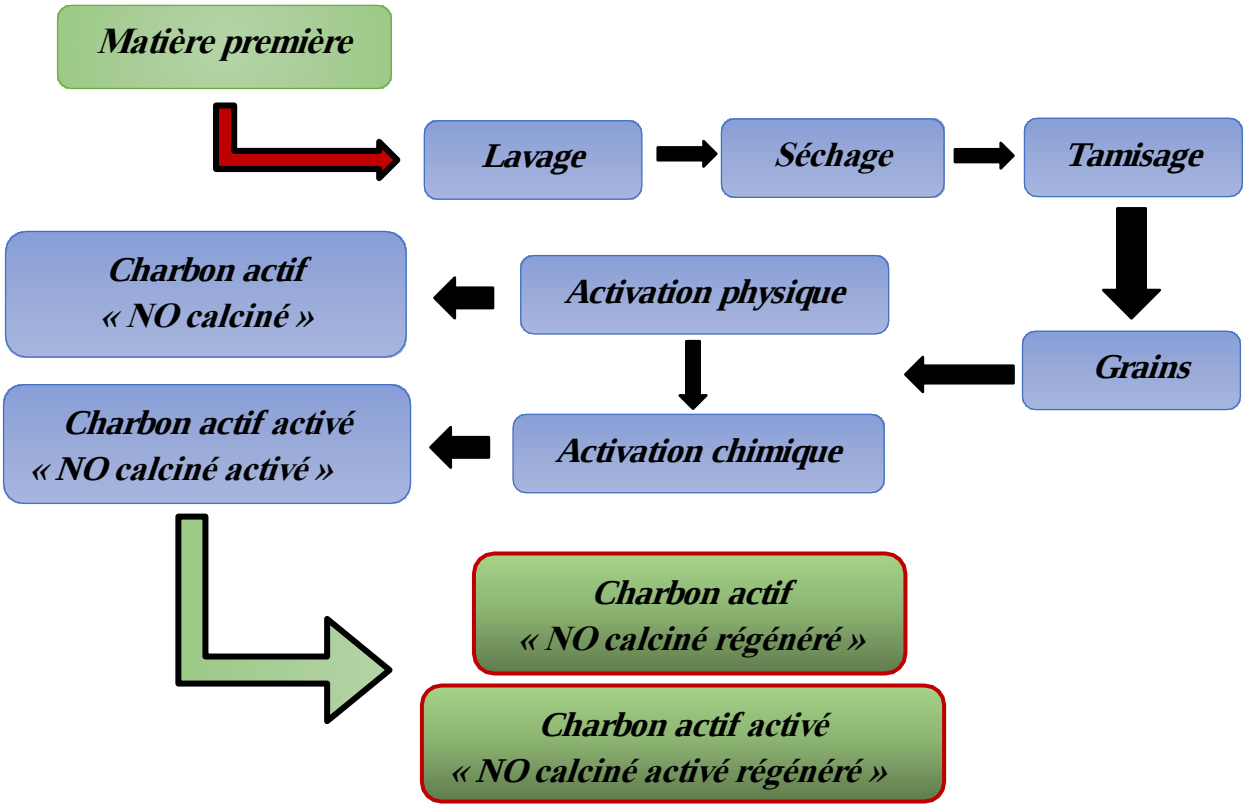


Figure III.4 : Schéma général de préparation, d'activation (physique et chimique) et de régénération du charbon actif élaboré à partir des noyaux d'olives.

III.4. Caractérisation de la matière première

Afin d'évaluer les propriétés physico-chimiques des noyaux d'olives utilisés comme précurseur d'adsorbant, plusieurs analyses ont été réalisées, notamment la détermination de l'humidité, du taux de cendres, la masse volumique, …etc.

III.4.1. Détermination du taux d'humidité

Pour déterminer le taux d'humidité des grains de noyaux d'olives, une quantité de 3 g a été prélevée et placée dans une étuve à une température de 105°C pendant une durée de 2 heures. Après cette période, les grains ont été retirés de l'étuve et refroidis à

température ambiante. Le taux d'humidité, noté H %, est calculé selon la relation suivante **[10]** :

$$\mathbf{H(\%) = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} x\ 100} \qquad \textbf{eq. 02}$$

Avec :

H % : taux d'humidité ;

$\mathbf{m_i}$: masse des NO séchage, exprimée en g ;

$\mathbf{m}\boldsymbol{f}$: masse des NO séchage, exprimée en g.

III.4.2. Détermination du taux de cendres

La détermination du taux de cendres a été réalisée en calcinant une masse de 20 g de noyaux d'olives dans un four à moufle préchauffé à une température de 750°C.

Les ***NO*** ont été placées dans un creuset en porcelaine, qui est résistant à la chaleur, et ont été soumises à une chauffe prolongée jusqu'à ce que toute la matière organique soit complètement brûlée, ne laissant que les résidus minéraux, c'est-à-dire les cendres.

Le taux de cendres a été calculé en utilisant la relation suivante **[10]** :

$$\mathbf{C\% = \frac{m_f}{m_i} x\ 100} \qquad \textbf{eq. 03}$$

Avec :

C % : taux de cendres ;

$\mathbf{m_f}$: masse finale des cendres, exprimée en g ;

$\mathbf{m_i}$: masse initiale des NO, exprimée en g.



Figure III.5 : Noyaux d'olive calcinés.

III.4.3. Détermination de la masse volumique

En l'absence d'un pycnomètre, la masse volumique des grains de noyaux d'olives a été estimée en utilisant une éprouvette de 25 mL. Pour cela, l'éprouvette a été remplie avec un volume **V1** d'eau, puis une masse m de grains de noyaux d'olives secs a été ajoutée à l'eau. Le volume **V2** qui a été mesuré correspond à la hausse du niveau de liquide dans l'éprouvette après l'ajout des grains **[11]**.

Le calcul de la masse volumique a été effectué en utilisant la formule suivante :

$$\rho = \frac{m}{v} \qquad \textbf{eq. 04}$$

Avec :

ρ : masse volumique des grains de NO, exprimée en g/mL ;

m : masse des grains de NO, exprimée en g ;

$\mathbf{V_1}$: volume initial d'eau, exprimé en mL ;

$\mathbf{V_2}$: volume final après ajout des grains, exprimé en mL ;

$\mathbf{\upsilon = V_2 - V_1}$: volume occupé par les NO, exprimé en mL.

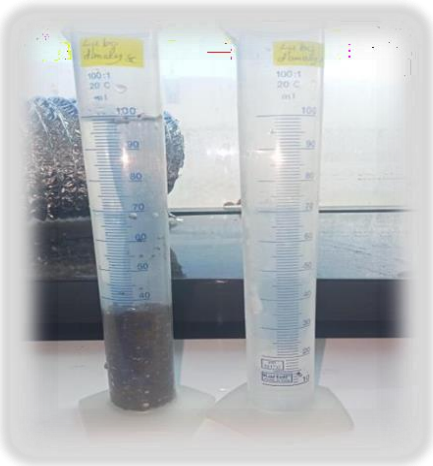


Figure III.6 : Mesure de la masse volumique des noyaux d'olives.

III.5. Activation chimique

L'activation chimique constitue une étape cruciale dans la valorisation des noyaux d'olives en tant que matériaux adsorbants. Elle permet d'améliorer significativement les propriétés texturales du matériau, telles que la surface spécifique, la porosité, et la fonctionnalisation chimique des surfaces actives.

☞ ***Protocole expérimental***

Dans le processus d'activation chimique par l'acide phosphorique (H_3PO_4), un agent largement utilisé pour sa capacité à promouvoir la formation de structures poreuses tout en introduisant des groupes fonctionnels acides à la surface du carbone. Une masse de graines de charbon actif a été placée dans un bécher contenant 25 mL d'acide phosphorique à 85%. La solution a ensuite été séchée dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. Après le chauffage, le charbon activé par l'acide a pris la forme d'un disque **[12]**. Ce disque a été lavé avec l'eau puis neutralisé en utilisant une solution de $NaHCO_3$ à 0,5 N. Le charbon actif obtenu par l'activation acide (NOc.a.) à été soumis à un nouveau lavage avec l'eau distillée jusqu'à ce que le pH l'eau résiduelle atteigne 6. Ensuite, le (NOc.a.) a été séché dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. Le charbon actif obtenue a été conservé dans un flacon hermétiquement fermé **[13]**.

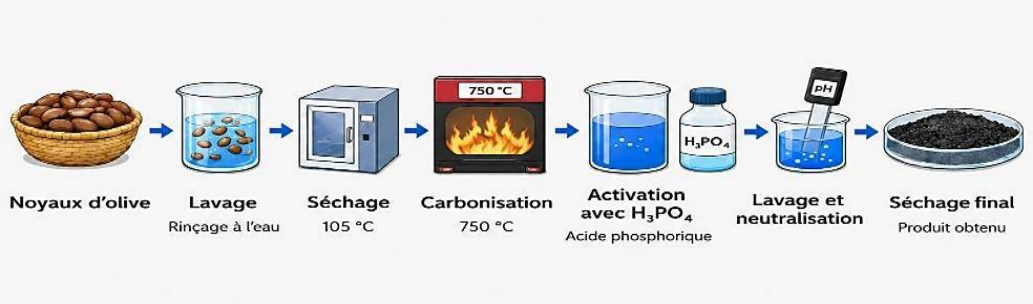


Figure III.7 : Protocoles d'activation chimique des noyaux des olives **[13]**.

III.6. Traitement thermique ou calcination

III.6.1. Protocole expérimental proposé pour le charbon actif régénéré thermiquement

Dans le cadre du présent travail, la régénération thermique concerne le charbon actif biosourcé préparé à partir de noyaux d'olives et utilisé pour l'élimination du Vert Brillant. Après l'essai d'adsorption, le charbon actif saturé est séparé de la solution par filtration ou centrifugation. Il est ensuite rincé rapidement avec une faible quantité d'eau distillée afin d'éliminer le colorant non fixé à la surface externe, sans provoquer une désorption excessive susceptible de fausser l'évaluation de la régénération.

L'échantillon récupéré est placé dans une étuve à 105-110 °C jusqu'à masse quasi constante. Cette étape permet d'éliminer l'humidité et de préparer le matériau au

traitement thermique. Le charbon séché est ensuite introduit dans un creuset propre et placé dans un four à moufle. Dans la continuité des conditions thermiques utilisées pour le matériau carboné, un palier de 750 °C pendant 2 h peut être appliqué pour obtenir le charbon actif régénéré thermiquement. Après traitement, le creuset est retiré avec précaution et laissé à refroidir dans un dessiccateur avant pesée et réutilisation

III.7. Valeurs de pH du point de charge nulle (pHPZC) du charbon actif préparé

Nous avons utilisé la méthode dérivée du pH pour déterminer le pH_{PZC} (Point de Charge Zéro) des différents échantillons : NO brut, NO calciné, et NO calciné activé. Cette méthode consiste à préparer six béchers de 100 mL contenant chacun 50 mL de solution de NaCl (0,1 M), soigneusement fermés. Nous avons ajusté le pH initial de chaque bécher à différentes valeurs comprises entre 2 et 12 en ajoutant soit de la solution de NaOH à une concentration de 0,1 M, soit de la solution de HCl aussi à une concentration de 0,1 M, à l'aide d'un pH-mètre. Ensuite, nous avons ajouté 0,2 g d'échantillon à chaque bécher et répété la même opération avec nos bioadsorbants. Les suspensions ont été maintenues sous agitation à 25 °C, et le pH final a été mesuré. Nous avons tracé la courbe du pH final en fonction du pH initial pour chaque échantillon, et le pH_{PZC} a été déterminé à partir du point d'intersection de cette courbe avec la ligne droite pH final = pH initial. La figure présente les courbes du pH final en fonction de pH initial pour chaque échantillon NO brut, NO calciné, et NO calciné activé, à partir desquelles les valeurs de pH_{PZC} ont été déduites.

Ce protocole permet de comparer le comportement acido-basique des surfaces des matériaux précurseurs et des membranes, et d'ajuster l'environnement de traitement en fonction de leur charge de surface **[14].**

III.8. Établissement de la courbe d'étalonnage du vert brillant

III.8.1. Préparation des solutions

Une solution mère de Vert Brillant (VB) a été préparée en dissolvant 1 g de colorant dans 1000 mL d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 30 minutes afin d'assurer une dissolution homogène. À partir de cette solution mère, plusieurs solutions filles de concentrations variées ont été obtenues par dilutions successives. Les

concentrations finales ont été choisies de manière à couvrir l'intervalle de linéarité de l'absorbance mesurable par spectrophotométrie UV-Visible **[15]**.

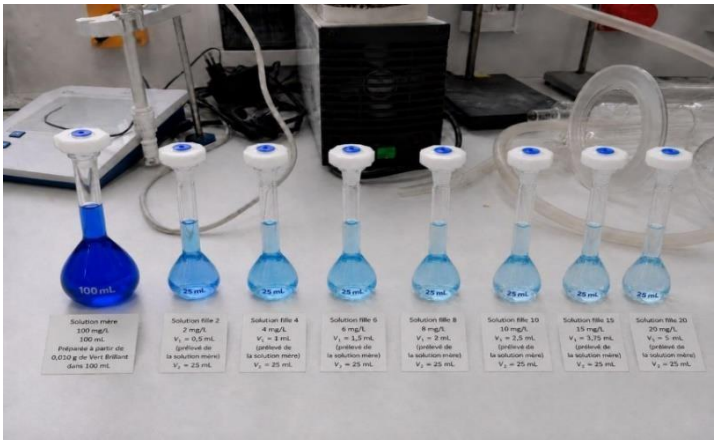


Figure III.8 : Préparation de la solution mère et des solutions filles de **VB**.

La longueur d'onde d'absorption maximale λmax du Vert Brillant a été déterminée à 622 nm, conformément aux données de la littérature et confirmée par un spectre d'absorption. Les absorbances des solutions filles ont été mesurées à cette longueur d'onde à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Les valeurs obtenues ont permis de tracer la courbe d'étalonnage (Absorbance = f[Concentration]). La droite de régression linéaire a été utilisée pour déterminer l'équation de calibration qui sert à calculer les concentrations résiduelles dans les échantillons d'adsorption **[1]**.

III.9. Étude de l'influence des paramètres opératoires sur l'adsorption :

L'ensemble des expériences d'adsorption a été réalisé en mode batch afin d'évaluer l'influence des conditions opératoires sur l'élimination du Vert Brillant. Une masse déterminée d'adsorbant est mise en contact avec un volume connu de solution aqueuse du colorant, sous agitation mécanique continue, afin de favoriser le transfert de matière entre les molécules du colorant et les sites actifs de l'adsorbant.

Dans cette étude, nous avons cherché à optimiser les paramètres suivants **[16] :**

- Temps de contact.
- pH de la solution aqueuse.
- Masse de l'adsorbant.
- Température de la solution.
- Concentration initiale de colorant.

Pour chaque expérience, un volume précis de solution a été prélevé à l'aide d'une micro-pipette, centrifugé si nécessaire, puis analysé par spectrophotométrie UV-Visible à 622 nm afin de déterminer la concentration résiduelle de ***VB***.

L'adsorption du colorant a ensuite été calculée à l'aide de l'équation classique :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} x\, V \qquad \text{eq.05}$$

Où :

- **q_e :** capacité d'adsorption à l'équilibre (en mg/g)
- **C_0 :** concentration initiale (en mg/L)
- **C_e :** concentration à l'équilibre (en mg/L)
- **V :** volume de la solution (en L)
- **m :** masse de l'adsorbant (en g)

III.9.1. Influence du temps de contact

L'adsorption étant un phénomène de transfert d'un soluté de la phase liquide vers la phase solide, le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat constitue un paramètre essentiel. Une adsorption rapide, accompagnée d'un établissement de l'équilibre en un temps relativement court, traduit une bonne efficacité du matériau adsorbant et confirme son intérêt pour le traitement des effluents liquides **[1]**.

Afin d'étudier l'influence du temps de contact, les essais ont été réalisés à température ambiante et à un pH égal au point de charge nulle, noté pHpzc. La concentration initiale du Vert Brillant ''VB'' a été fixée à 50 mg/L, tandis que la masse de chaque bioadsorbant étudié, à savoir NO_{brut}, $NO_{c.}$, $NO_{c.a.}$, $NO_{c.rég.}$, $NO_{c.a.rég.}$, a été fixée à 0,2 g. Les mélanges ont été soumis à une agitation mécanique moyenne de 250 tr/min.

Des prélèvements de la phase aqueuse ont été effectués à différents intervalles de temps afin de déterminer le rendement d'adsorption R (%). La concentration résiduelle du Vert Brillant en solution a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible **[1,3]**.

Le rendement d'adsorption du colorant est exprimé en pourcentage selon l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \qquad \textbf{eq.06}$$

Où:

- C_0 **:** concentration initiale du colorant en solution ($mg \cdot L^{-1}$),
- C_t **:** concentration du colorant à l'instant $t$ou à l'équilibre ($mg \cdot L^{-1}$),
- $R(\%)$ Représente le pourcentage d'adsorption du colorant.

III.9.2. Influence du pH de la solution

Le pH initial de la solution colorée joue un rôle essentiel dans le processus d'adsorption, car il a un impact sur la quantité adsorbée. Il influence la charge de dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs d'adsorption **[17].**

Dans notre étude, nous avons examiné l'effet du pH sur l'adsorption du colorant Vert Brillant. La concentration initiale de la solution de VB était de 50 mg/L. Nous avons ajusté le pH de la solution aqueuse à différentes valeurs (2, 4, 6, 8, 10 et 12) en ajoutant quelques gouttes d'acide (HCl) à une concentration de 0,1 M ou de base (NaOH) à une concentration de 0,1 M. Pour chaque valeur de pH, nous avons ajouté 0,2 g de bioadsorbant (NO_{brut}, $NO_{c.}$, $NO_{c.a.}$, $NO_{c.rég.}$, $NO_{c.a.rég.}$) et maintenu les mélanges sous agitation constante à 250 tr/min pendant 30 minutes à une température ambiante. Ensuite, les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV- visible **[18]**.

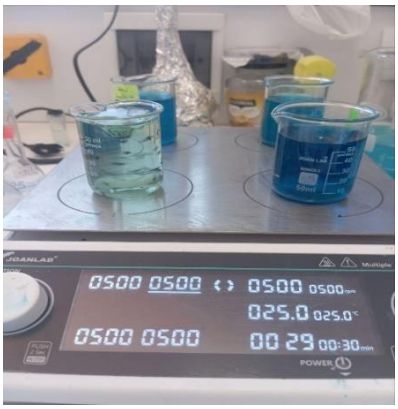


Figure III.9 : Effet du pH sur l'adsorption du Vert Brillant.

III.9.3. Influence de la masse du bioadsorbant

La quantité du bioadsorbant utilisée influence directement le nombre de sites actifs disponibles pour interagir avec les molécules de VB. Pour étudier cet effet, des solutions de VB à 50 mg/L ont été préparées, avec des masses de bioadsorbant de 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; et 1 g (NO_{brut}, $NO_{c.}$, $NO_{c.a.}$, $NO_{c.rég.}$, $NO_{c.a.rég.}$). Le pH a été ajusté à la valeur du

pHpzc de chaque bioadsorbant. Tous les mélanges ont été agités à température ambiante, à 250 tr/min en fonction du temps 'Tps (min)'. L'adsorption a été mesurée par spectrophotométrie **[17].**

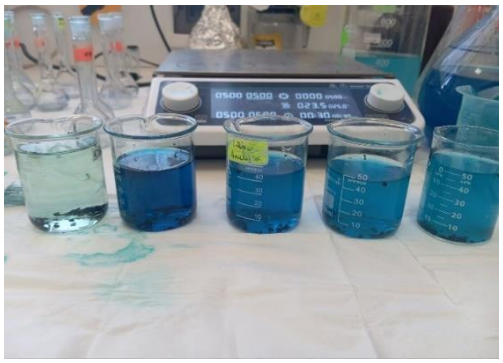


Figure III.10 : Effet de la masse de bioadsorbant sur l'élimination du Vert Brillant.

III.9.4. Influence de la température

La température joue un rôle crucial dans le comportement d'un adsorbat vis-à-vis d'un adsorbant. De plus, la solubilité d'un sel est directement influencée par la température du milieu. Afin d'illustrer l'impact de ce paramètre sur l'adsorption, des échantillons de 0,2 g de bioadsorbants ont été mis en contact avec des solutions de Vert Brillant (VB) d'une concentration de 50 mg/L, à pH= pH pzc, et à différentes températures. Les mélanges ont été agités à une vitesse de 250 tr/min **[19]**.

III.9.5. Influence de la concentration initiale du Vert Brillant dans la solution

La concentration initiale du colorant joue un rôle fondamental dans le gradient de diffusion, qui agit comme force motrice pour l'adsorption. Pour cette analyse, 0,2 g de bioadsorbant (NO_{brut}, $NO_{c.}$, $NO_{c.a.}$, $NO_{c.rég.}$, $NO_{c.a.rég.}$) ont été mis en contact avec des solutions de VB dont la concentration varie de 50 à 500 mg/L. Le pH a été ajusté à la valeur du pHpzc, et les mélanges ont été agités à 250 tr/min à température ambiante. La capacité d'adsorption q_e a ensuite été calculée pour chaque concentration **[20]**.

III.9.6. Étude de la régénération thermique du bioadsorbant charbon actif

La régénération thermique du charbon actif a été réalisée afin d'évaluer la possibilité de réutilisation du bioadsorbant après saturation par le ***VB***. En effet, la régénération permet de libérer partiellement et/ou totalement les pores et les sites actifs occupés par les molécules de colorant, ce qui peut restaurer une partie de la capacité d'adsorption du matériau **[21,22].**

Après chaque essai d'adsorption, le charbon actif saturé a été séparé de la solution par filtration, puis lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer les molécules de colorant faiblement retenues à la surface. L'échantillon a ensuite été séché dans une étuve à 105 °C pendant 24 h. Après séchage, le charbon actif saturé a été introduit dans un creuset en porcelaine, puis placé dans un four à moufle pour subir un traitement thermique à une température de 700 °C.

À la fin du traitement thermique, le charbon régénéré a été laissé refroidir à température ambiante dans un dessiccateur, puis conservé dans un flacon hermétique afin d'éviter toute contamination ou réhumidification. Le bioadsorbant régénéré a ensuite été réutilisé dans un nouveau cycle d'adsorption, dans les mêmes conditions expérimentales que celles appliquées au charbon actif initial **[23].**

L'efficacité de la régénération thermique a été évaluée en comparant la capacité d'adsorption du charbon actif régénéré à celle du charbon actif initial. Elle peut être calculée selon la relation suivante **[24]** :

$$E_r\ (\%) = (q_r / q_0) \times 100 \qquad \text{eq.07}$$

Avec :

E_r (%) : efficacité de régénération ;

q_r : capacité d'adsorption du charbon actif régénéré, exprimée en mg/g ;

q_0 : capacité d'adsorption initiale du charbon actif avant régénération, exprimée en mg/g.

III.10. Méthodes d'analyse

Dans cette étude, deux techniques analytiques principales ont été utilisées pour caractériser les bioadsorbants et suivre les performances d'adsorption :

- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR),
- La spectrophotométrie UV-Visible.

III.10.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) est une technique puissante pour identifier les groupes fonctionnels présents à la surface des matériaux, notamment dans le cas des adsorbants tels que le charbon actif ou les composites.

Elle repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge par les liaisons chimiques du matériau, ce qui induit des vibrations moléculaires caractéristiques (élongations, déformations, torsions). Chaque groupe fonctionnel possède des bandes d'absorption spécifiques dans la gamme infrarouge, ce qui permet de tracer une "empreinte chimique" du matériau **[25]**.

✓ ***Limites techniques :***

Cependant, l'analyse FTIR présente certaines limites dans le cas des matériaux carbonés :

- ☞ Le ***charbon***, étant un matériau ***très absorbant*** et de couleur sombre, peut atténuer le signal IR, rendant certaines bandes moins visibles.
- ☞ Le ***chevauchement des bandes*** spectrales, notamment dans les zones où plusieurs groupes vibrent à des fréquences proches, complique l'interprétation.
- ☞ Les propriétés de corps noir du charbon peuvent réduire la clarté des spectres.

La figure ci-dessous représente le principe de fonctionnement d'un spectromètre FTIR.

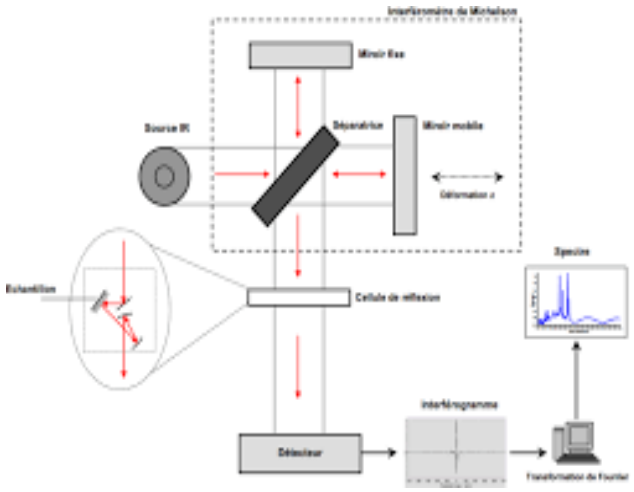


Figure III.11: Schéma du principe de fonctionnement d'un FTIR **[26]**.

Des travaux récents ont mis en évidence l'intérêt du couplage FTIR avec d'autres techniques (Raman, XPS) pour surmonter ces limitations et affiner l'analyse des adsorbants poreux **[27]**.

III.10.2. Spectrophotométrie UV-Visible :

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode d'analyse quantitative très utilisée pour déterminer la concentration d'un soluté (notamment les colorants comme le Vert Brillant) dans une solution. Elle repose sur la loi de Beer-Lambert, qui établit une relation linéaire entre l'absorbance (A) et la concentration (C) de l'espèce absorbante ***Loi de Beer-Lambert*** **[28]**.

Les domaines spectraux concernés sont :

- ***Ultraviolet (UV)*** : de 200 à 350 nm
- ***Visible (Vis)*** : de 350 à 800 nm

Dans cette étude, les concentrations résiduelles de Vert Brillant ont été déterminées à une longueur d'onde maximale λ_{max}= 622 nm, correspondant au pic d'absorption du colorant en solution aqueuse.

En conclusion,

Dans ce chapitre, nous avons présenté les matériaux biosourcés élaborés pour l'adsorption du ***Vert Brillant (VB)***, ainsi que les protocoles méthodologiques mis en œuvre pour leur préparation, leur caractérisation et leur évaluation. Une attention particulière a été accordée à la préparation de différents bioadsorbants à base de noyaux d'olives, dans une démarche de développement durable et de gestion des déchets agricoles à savoir :

- Noyaux d'olives bruts (NO brut),
- Noyaux d'olives calcinés (NOc.),
- Noyaux d'olives calcinés activés (NOc.a.),
- Noyaux d'olives calcinés régénérés (NOc.rég.),
- Noyaux d'olives calcinés activés régénérés (NOc.a.rég.).

Chaque étape du processus de préparation, incluant le lavage, le séchage, le broyage, le tamisage, la calcination, l'activation chimique et la régénération thermique, a été décrite de manière détaillée afin de mettre en évidence les paramètres susceptibles d'influencer les propriétés physico-chimiques et adsorbantes des matériaux élaborés.

Par ailleurs, les protocoles expérimentaux ont été établis de façon rigoureuse afin d'évaluer l'influence des principaux paramètres opératoires, notamment le temps de contact, le pH, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale du colorant et la

température, sur l'efficacité d'adsorption du Vert Brillant. Le suivi de l'adsorption a été assuré par spectrophotométrie UV-Visible, tandis que la spectroscopie FTIR a été utilisée pour l'analyse des groupes fonctionnels et l'étude des interactions adsorbant–adsorbat, notamment avant et après régénération. Ces essais, réalisés dans des conditions expérimentales contrôlées, permettent d'obtenir des données fiables et reproductibles.

Le chapitre suivant sera consacré à l'analyse et à la discussion des résultats expérimentaux, en vue de comparer les performances des différents bioadsorbants étudiés et d'identifier les matériaux les plus prometteurs pour une application potentielle dans le traitement des effluents aqueux contaminés par le Vert Brillant, voire par d'autres colorants textiles.

Références bibliographiques

[1] Yaqoob, A. A., et al. (2021). Removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by adsorption onto activated carbon and its modified forms: isotherms, kinetics, and thermodynamics. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101697.

[2] Hussain, M. A., and al. (2021). Enhanced adsorption of Brilliant Green dye onto activated carbon derived from agricultural waste: process optimization and mechanistic insights. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106322

[3] Tavlieva, M.P., Genieva, S.D., Georgieva, V.G., Vlaev, L.T. (2013). Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science*. 409, 112–122.

[4] Rani S, Chaudhary S. (2023). Removal of brilliant green dye from wastewater using activated chickpea husk as an adsorbent. *Holist Approach Environ,* 13(1),1-9.

[5] Barun K. N., (2017). Effects of potential parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solutions by electrocoagulation, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2961-S2968.

[6] Kumar, R., Singh, V., & Awasthi, M. K. (2023). Preparation and application of activated carbon from sewage sludge: a sustainable approach to wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 343, 118345.

[7] Abdelwahab, O., & Hossain, M. A. (2024). Conversion of sewage sludge into activated carbon: A low-cost adsorbent for industrial wastewater treatment. Waste Management, 170, 56–65.

[8] Ahmad, M., Lee, S.S., Dou, X., Mohan and al. (2020). Effects of pyrolysis conditions on biochar characteristics and its water remediation applications: A review. *Journal of Cleaner Production*, 231, 124861.

[9] Lu, Q., et al. (2019)**.** A critical review of biochar-based adsorbents for aqueous heavy metal removal within editorial scope. *Journal of Hazardous Materials*, 371, 499–522.

[10] Aboulayt, A., et al. (2023). Valorization of sewage sludge in the preparation of activated carbon for environmental applications. *Environmental Research*, 226, 115654.

[11] Université de Lorraine – Département de Chimie. (2016)**.** TP de chimie générale – Mesure de la masse volumique sans pycnomètre.

[12] Ribeiro, R. S., et al. (2024). Phosphoric acid activation of sewage sludge for advanced adsorbent production: Physicochemical and surface property enhancement. *Chemical Engineering Journal*, 470, 145820.

[13] Al-Zahrani, S. M., et al. (2023). Eco-friendly activated carbons derived from sludge for dye adsorption: Effect of H_3PO_4 activation and surface chemistry. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109841.

[14] Babaei, A., et al. (2024). Effect of surface charge on the adsorption properties of hybrid membranes from activated sludge and alginate. *Separation and Purification Technology*, 345, 124179.

[15] Ayari, F., Khelifi, A., & Trari, M. (2023). *Spectrophotometric monitoring of cationic dyes removal by biochars derived from agricultural wastes. Environmental Science and Pollution Research*, 30, 29845–29858.

[16] Benmeziane, K., (2017). Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes, mémoire de master, université de Bejaia, Algérie.

[17] Benansour H, Boughzala O, Dridi D, Barillier D. L, Chekir G. Mosrati R, (2011). Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Journal of Water Science*, 209-238.

[18] Zhang, X., and al. (2024)**.** Effect of pH on adsorption of azo dyes onto functionalized adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management*, 352, 120070.

[19] Gao, L., et al. (2023). Thermodynamic analysis of dye adsorption: Endothermic and exothermic behavior reconsidered. *Separation and Purification Technology*, 322, 124492.

[20] Wang, S., Li, H., Xu, L. (2020). *Application of UV–Visible spectrophotometry for dye concentration determination in adsorption studies. Journal of Water Process Engineering*, 36, 101279.

[21] Benansour H, Boughzala O, Dridi D, Barillier D, Chekir-Ghedira L, Mosrati R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Rev Sci Eau*, 24(3), 209-238.

[22] Oladejo J, Shi K, Chen Y, Luo X, Gang Y, Wu T. (2020).Closing the active carbon cycle: regeneration of spent activated carbon from a wastewater treatment facility for resource optimization. *Chem Eng Process Process Intensif*, 150, 107878.

[23] Ahmad, M., et al. (2021). Desorption, regeneration and reuse of adsorbents in wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 294, 112964.

[24] Kavitha, D., & Namasivayam, C. (2019). Effect of regeneration methods on the performance of activated carbons prepared from agricultural wastes for dye adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103107.

[25] Sadeghi, B., et al. (2023). Characterization of surface functional groups of activated carbons using FTIR and XPS techniques. Materials Chemistry and Physics, 303, 127774.

[26] Hadjadj F, (2024). Préparation des biomatériaux à base de charbon actif-Alginate : Application aux traitements des effluents liquides, Mémoire de Master, université de Médéa, Algérie.

[27] Kim, J. H., et al. (2024). Advanced characterization of carbon-based adsorbents for dye removal: Combining FTIR, Raman and electron microscopy. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 25, 100872.

[28] Li, Q., et al. (2023). UV-Vis spectrophotometric determination of Congo red dye and optimization of adsorption processes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 295, 122578.

Chapitre IV

Résultats et Discussion

Introduction

Dans le cadre de cette étude consacrée à l'élimination des colorants organiques en milieu aqueux, le ***Vert Brillant (VB)*** a été retenu comme colorant modèle afin d'évaluer et de comparer l'efficacité de bioadsorbants élaborés à partir de ***noyaux d'olives***. Les matériaux étudiés comprennent les noyaux d'olives bruts (NO brut), les noyaux d'olives calcinés (NO calciné), les noyaux d'olives calcinés activés (NO calciné activé), ainsi que leurs formes régénérées correspondantes (NO calciné régénéré et NO calciné activé régénéré). Cette approche s'inscrit dans une démarche de valorisation des déchets agricoles et de développement de matériaux biosourcés à faible coût pour le traitement des effluents liquides contaminés par des colorants textiles.

Ce chapitre présente, dans un premier temps, l'analyse des résultats expérimentaux obtenus pour le système VB/bioadsorbant, suivie d'une discussion critique et comparative des performances des différents matériaux élaborés. L'accent est mis sur l'étude de l'influence des principaux paramètres opératoires, notamment le temps de contact, le pH, la masse de l'adsorbant, la température et la concentration initiale du colorant, ainsi que sur la modélisation des isothermes d'adsorption afin de mieux comprendre les mécanismes régissant le processus. L'objectif est d'identifier les bioadsorbants les plus performants, d'évaluer l'impact des traitements appliqués et de la régénération sur leurs performances adsorbantes, et de proposer une interprétation scientifique rigoureuse des résultats obtenus.

IV.1 Caractérisations physico-chimiques des bioadsorbants :

IV.1.1 Taux d'humidité

Le taux d'humidité des noyaux d'olives a été déterminé afin d'évaluer la teneur en eau résiduelle du matériau, paramètre essentiel pouvant influencer ses propriétés physico-chimiques et ses performances adsorbantes. Après un séchage à 105 °C pendant 2 heures dans une étuve, une perte de masse a été observée, traduisant l'élimination de l'eau initialement contenue dans l'échantillon. La masse est ainsi passée de 3,00 g avant séchage à 2,5946 g après traitement thermique. Le taux d'humidité, calculé selon la formule standard, est de 13,51 %, indiquant une faible teneur en eau des noyaux d'olives. Par conséquent, la fraction sèche, représentant environ 86,49 % de la masse totale, est constituée essentiellement de matières organiques et minérales. Cette richesse en constituants solides confère aux noyaux d'olives un fort potentiel de valorisation en tant que matériau biosourcé adsorbant, particulièrement adapté au traitement des effluents aqueux contaminés par des colorants.

Cette faible teneur en humidité est favorable à la préparation du bioadsorbant, car elle limite l'eau retenue dans la structure du matériau et améliore sa stabilité. Elle facilite ainsi les étapes ultérieures de broyage, de calcination et d'activation, en favorisant l'obtention d'un matériau plus poreux et performant pour l'adsorption **[1].**

IV.1.2 Taux de cendres

La calcination de 3 g de noyaux d'olives dans un four à moufle a conduit à l'obtention de 0,18 g de résidu solide, correspondant à un taux de cendres de 6 %. Ce faible taux traduit une nette prédominance de la fraction organique (≈ 94 %), caractéristique des biomasses lignocellulosiques riches en cellulose, hémicellulose et lignine. Cette richesse en composés carbonés constitue un atout majeur pour la valorisation des noyaux d'olives en tant que précurseurs de bioadsorbants. La fraction minérale résiduelle, essentiellement composée de silicates, de carbonates et de composés alcalins, peut contribuer à la stabilité thermique du matériau et à la création de sites actifs de surface. Par ailleurs, la forte teneur en matière organique favorise le développement d'une structure poreuse lors des traitements thermiques et d'activation ultérieurs, condition essentielle pour une adsorption efficace des colorants organiques en milieu aqueux **[2].**

IV.1.3 Masse volumique

La masse volumique apparente des grains secs de noyaux d'olive a été déterminée par la méthode du déplacement d'eau à l'aide d'une éprouvette graduée de 25 mL, en l'absence de pycnomètre, en mesurant un volume initial d'eau distillée V_1, puis un volume final V_2après immersion d'une masse connue de matériau, le volume occupé par les grains étant égal à $(V_2 - V_1)$et la masse volumique calculée selon la relation :

$$\boldsymbol{\rho = m/(V_2 - V_1)} \qquad \textbf{eq. 01}$$

la valeur obtenue, égale à 0,6 g·cm⁻³, relativement faible par rapport aux matériaux minéraux, traduit la nature légère et la structure lignocellulosique des noyaux d'olive, caractérisée par la présence de cavités internes et de vides interstitiels, ce qui favorise le développement de la porosité lors des traitements thermiques (calcination) et chimiques (activation) et constitue ainsi un atout majeur pour leur valorisation comme bioadsorbant efficace dans le traitement des eaux contaminées par des colorants organiques, comme largement rapporté dans des travaux antécédents **[3].**

Tableau IV.1 : Caractérisation de la matière première.

Taux d'humidité	*Taux de cendres*	*Masse volumique*
13,51 %	6 %	0,6 g·cm⁻³

IV.2 Caractérisation physico-chimique des charbons actifs préparés

IV.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres IRTF des charbons actifs (NOc. et NOc.a.) ont été analysés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) modèle 1720-x. La gamme de mesure s'étendait de 400 à 4000 cm-1 avec une résolution de 4 cm-1. Les échantillons ont été préparés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr. Les résultats de cette analyse sont présentés dans la **Figure IV.1** ci-dessous :

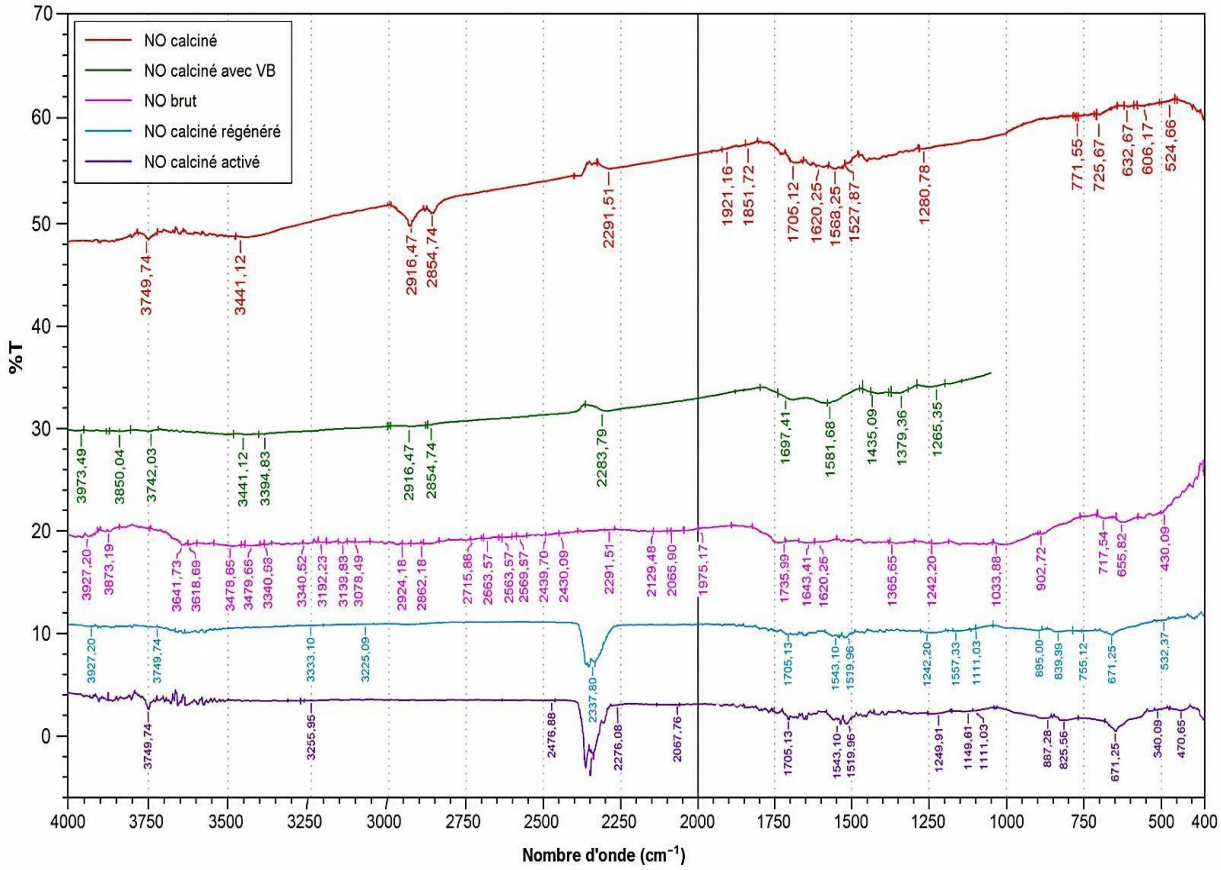


Figure IV.1 : Spectres IRTF de NO brut, NO calciné et NO calciné activé, NO calciné activé régénéré et NO calciné avec VB.

Les spectres IRTF (Infrarouge à Transformée de Fourier) des NO brut, NO calciné et NO calciné activé, NO calciné activé régénéré et NO calciné avec VB, peut fournir des informations précieuses sur les structures chimiques et fonctionnelles de ces bioadsorbants **[4,5]** :

1. Noyaux d'olives brut

Le spectre FTIR du NO brut montre une forte complexité, caractéristique d'un matériau lignocellulosique naturel. La large bande située vers **3400–3500 cm⁻¹** est attribuée aux vibrations d'élongation **O–H** des groupes hydroxyles présents dans la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Les bandes observées autour de **2920–2850 cm⁻¹** correspondent aux vibrations **C–H** aliphatiques des chaînes organiques. Une bande marquée vers **1700–1730 cm⁻¹** est associée aux groupements **C=O** (esters, acides carboxyliques), tandis que les bandes entre **1600 et 1500 cm⁻¹** sont liées aux structures aromatiques de la lignine. Les bandes dans la région **1200–1000 cm⁻¹** sont attribuées aux vibrations **C–O** et **C–O–C**, confirmant la richesse fonctionnelle du NO brut.

2. Noyaux d'olives calciné

Après calcination, le spectre FTIR montre une diminution significative voire disparition de plusieurs bandes organiques, traduisant la décomposition thermique des constituants lignocellulosiques. L'atténuation des bandes **O–H** et **C–H** indique la perte d'eau, de composés volatils et de fonctions organiques. Le spectre devient plus simple, dominé par des bandes faibles associées à des structures carbonées aromatiques plus condensées, ce qui confirme la transformation du matériau en une matrice carbonée plus stable.

3. Noyaux d'olives calciné activé

L'activation du matériau calciné conduit à la réapparition ou au renforcement de certaines bandes fonctionnelles, notamment autour de **3400 cm^{-1} (O–H)** et **1600–1700 cm^{-1} (C=O)**. Cela traduit la création de nouveaux groupes de surface oxygénés (hydroxyles, carbonyles, carboxyles) induits par l'activation. Ces fonctions jouent un rôle clé dans l'amélioration de la capacité d'adsorption, en favorisant les interactions électrostatiques et les liaisons hydrogène avec les polluants en solution.

4. Noyaux d'olives calciné avec Vert Brillant (Après adsorption)

Le spectre du matériau après adsorption du Vert Brillant présente des modifications notables, notamment l'intensification ou le déplacement de certaines bandes. L'augmentation des bandes dans la région **1600–1500 cm^{-1}** est attribuée aux vibrations **C=C aromatiques** et **C=N** du colorant. De nouvelles bandes ou un renforcement dans la zone **1200–1000 cm^{-1}** peuvent être liés aux vibrations **C–N** et **C–O** du Vert Brillant. Ces changements confirment la fixation effective du colorant à la surface du charbon actif, impliquant des interactions de type électrostatique, π–π^* et liaisons hydrogène.

5. Noyaux d'olives calciné régénéré

Après régénération, le spectre FTIR montre une réduction partielle de l'intensité des bandes associées au Vert Brillant, indiquant l'élimination du colorant adsorbé. Toutefois, certaines bandes caractéristiques du matériau activé persistent, ce qui suggère que la structure du charbon actif est globalement conservée. Cette observation confirme la capacité de régénération et de réutilisation du bioadsorbant, tout en expliquant une éventuelle légère perte d'efficacité liée à l'occupation résiduelle de certains sites actifs.

En conclusion, L'analyse FTIR met clairement en évidence l'évolution chimique de la surface des noyaux d'olives au cours des différentes étapes de traitement (calcination, activation, adsorption et régénération). La présence et l'évolution des groupes fonctionnels oxygénés confirment leur rôle essentiel dans le mécanisme d'adsorption du Vert Brillant et démontrent le ***potentiel prometteur des noyaux d'olives calcinés et activés comme bioadsorbants efficaces et régénérables***.

IV.3 Étude de l'influence des propriétés de bioadsorbant et des conditions opératoires sur l'adsorption du Vert Brillant

Dans cette partie de l'étude, l'objectif est d'analyser et d'optimiser l'adsorption du colorant Vert Brillant (**VB**) en tenant compte à la fois des propriétés des bioadsorbants élaborés à partir des noyaux d'olives (NO brut, NO calciné, NO calciné activé, NO calciné régénéré et NO calciné activé régénéré), des conditions opératoires et de l'effet de la régénération.

L'influence du pH de la solution, de la température, de la concentration initiale du VB et de la masse d'adsorbant est étudiée afin d'identifier les conditions favorisant une adsorption maximale. Parallèlement, l'efficacité de la régénération thermique est évaluée à travers des cycles successifs adsorption–désorption, permettant d'apprécier la stabilité structurale des matériaux, la conservation de leurs sites actifs et leur potentiel de réutilisation.

Cette approche globale vise à mieux comprendre les mécanismes d'interaction adsorbant–adsorbat, à comparer les performances des différents bioadsorbants avant et après régénération, et à démontrer l'intérêt des noyaux d'olives valorisés comme matériaux durables et économiquement attractifs pour le traitement des effluents aqueux colorés.

IV.3.1 Spectre d'absorption UV-Visible du Vert Brillant

Le spectre d'absorption UV-Visible du Vert Brillant met en évidence une bande d'absorption intense dans le domaine visible, directement liée à sa structure moléculaire fortement conjuguée, caractéristique des colorants de la famille des triphénylméthanes. Cette conjugaison électronique est responsable de la transition électronique principale à l'origine de la coloration verte intense du colorant en solution aqueuse **[6].**

Dans le cadre de cette étude, le maximum d'absorption du Vert Brillant a été observé à une longueur d'onde λmax≈ 622 nm. Cette valeur a été retenue pour le suivi quantitatif de la concentration résiduelle du colorant après adsorption. La mesure de l'absorbance à cette longueur d'onde permet ainsi d'évaluer avec précision l'efficacité des différents bioadsorbants élaborés à partir des noyaux d'olive dans l'élimination du Vert Brillant des solutions aqueuses **[7].**

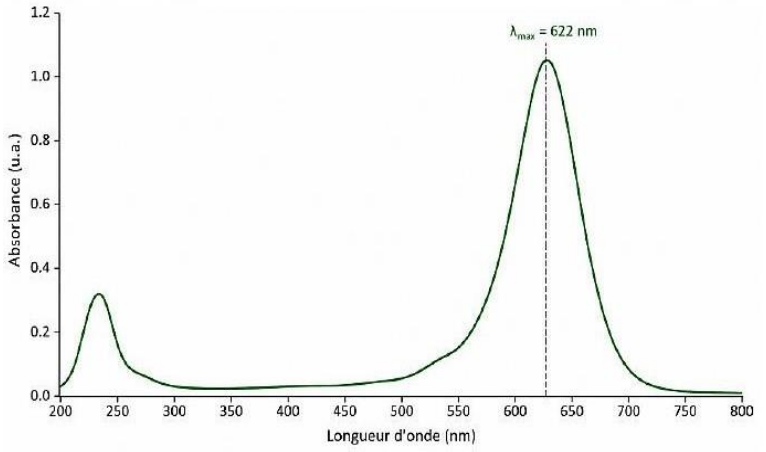


Figure IV.2: Spectre d'absorbance UV-Visible du Vert Brillant en solution aqueuse.

IV.3.2 Courbe d'étalonnage du Vert Brillant

La courbe d'étalonnage du vert Brillant (VB) a été établie en préparant une série de solutions étalon dont les concentrations s'échelonnent de 2 à 20 mg/L. Les absorbances correspondantes ont été mesurées par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde maximale d'absorption (λmax=622nm). Les mesures d'absorbance correspondantes ont été enregistrées et tracées dans la **Figure IV.3**.

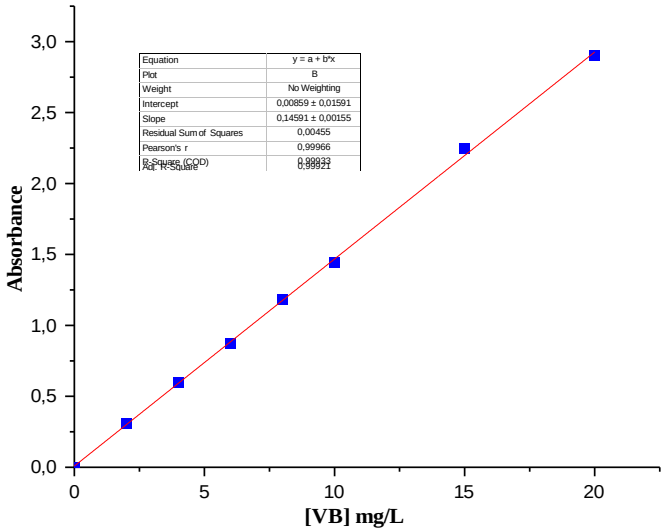


Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage du Vert Brillant.

Les résultats obtenus ont révélé une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration, caractérisée par un coefficient de corrélation R^2 de 0,99933. Cette valeur, très proche de l'unité, témoigne d'une excellente linéarité du modèle et garantit la fiabilité des mesures quantitatives du Vert Brillant dans les solutions analysées.

IV.3.3 pH du point de charge nulle (pHpzc)

Les figures suivantes illustrent les courbes de détermination du pHpzc pour les différents bioadsorbants élaborés dans cette étude à savoir : (NO_{brut}, $NO_{calciné}$, $NO_{calciné\ activé}$).

Les valeurs obtenues sont synthétisées ci-dessous et reflètent la nature chimique de la surface de chaque bioadsorbant.

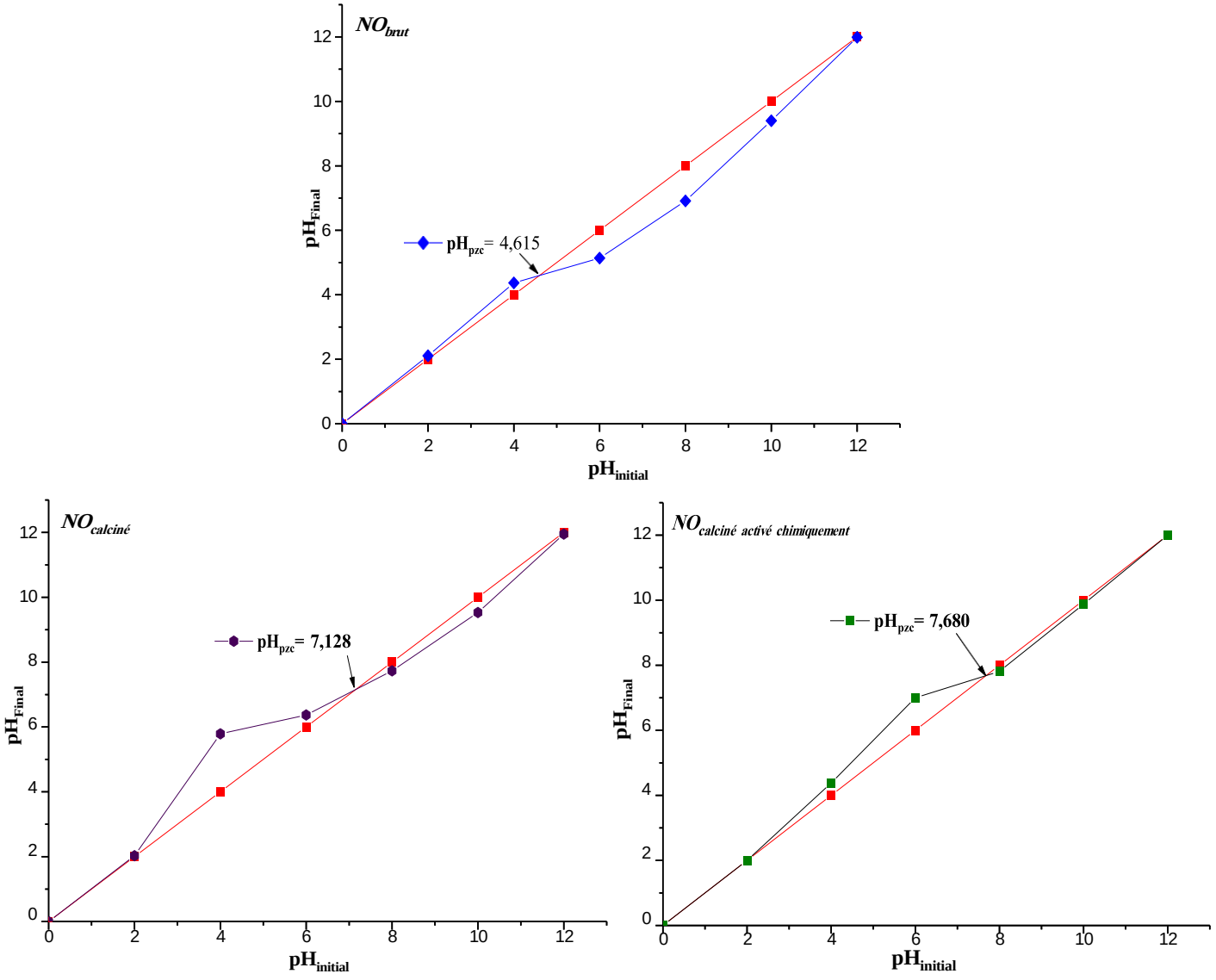


Figure IV.4 : pH pzc des grains de noyaux d'olives et de ses dérivés.

Le pH du point de charge zéro (pHpzc) des noyaux d'olives (NO) et de leurs dérivés met en évidence l'influence significative des traitements appliqués sur la chimie de surface du bioadsorbant.

La valeur relativement faible du pHpzc du NO brut (4,615) traduit une surface majoritairement acide, riche en groupes fonctionnels oxygénés tels que –COOH et –OH issus de la matrice lignocellulosique, conférant au matériau une charge négative à pH modéré et favorisant ainsi l'adsorption du colorant cationique vert brillant par attraction électrostatique **[8,9]**.

La calcination thermique entraîne une élimination partielle de ces groupes acides et une augmentation des sites basiques ou amphotères, ce qui se traduit par une élévation du pHpzc à 7,128, indiquant une surface moins acide et nécessitant un pH plus élevé pour favoriser l'adsorption électrostatique du colorant **[10]**.

L'activation chimique du NO calciné par l'acide phosphorique H_3PO_4 (85 %) conduit à une légère augmentation supplémentaire du pHpzc (7,680), attribuée à la restructuration des sites acido-basiques de surface et à l'introduction de groupes phosphatés, tout en développant fortement la porosité et la surface spécifique **[11]**.

Ces modifications favorisent des mécanismes d'adsorption combinés incluant interactions électrostatiques, interactions π–π* et adsorption physique dans les pores, en accord avec des études antérieures sur des bioadsorbants lignocellulosiques et des charbons activés issus de biomasse pour l'élimination de colorants cationiques.

IV.4 Adsorption du Vert Brillant

IV.4.1 Effet du temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact est une étape essentielle pour comprendre la cinétique d'adsorption du Vert Brillant « VB » sur les différents bioadsorbants préparés à partir des noyaux d'olive. Ce paramètre permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, ainsi que l'évolution du rendement d'élimination du colorant en fonction de la durée de contact entre l'adsorbant et la solution colorée.

Dans cette étude, plusieurs bioadsorbants ont été testés afin de comparer leurs performances d'adsorption, notamment **[12,13]** :

- Noyaux d'olives bruts (NO brut),

- Noyaux d'olives calcinés (NOc.),
- Noyaux d'olives calcinés activés (NOc.a.),
- Noyaux d'olives calcinés régénérés (NOc.rég.),
- Noyaux d'olives calcinés activés régénérés (NOc.a.rég.).

La figure ci-dessous illustre les résultats obtenus pour chaque type de bioadsorbant :

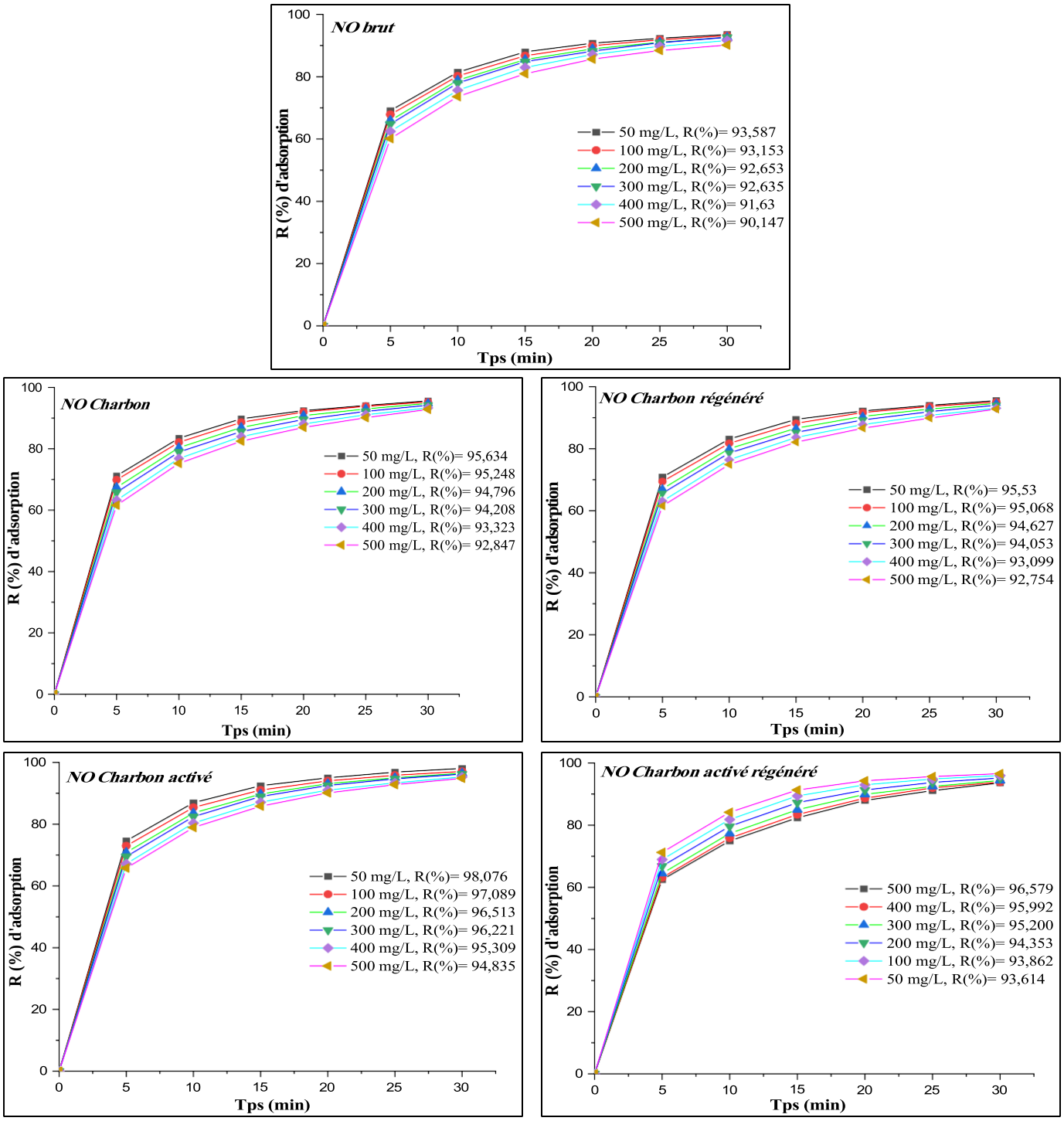


Figure IV.5 : Évolution du rendement d'adsorption de VB par les bioadsorbants en fonction du temps. pH = pHpzc ; m = 0,2 g ; W = 250 tr/min ; [VB] = 50, 100, 200, 300, 400 et 500 mg/L ; T = température ambiante.

L'évolution du rendement d'adsorption du Vert Brillant par les bioadsorbants à pH = pHpzc montre une augmentation rapide du pourcentage d'élimination au début du processus, suivie d'une phase de ralentissement puis vers 25 à 30 min un palier correspondant à l'atteinte de l'équilibre, quel que soit le bioadsorbant étudié **[14]**.

- ***Noyaux d'olives bruts (NO_{brut})***

L'adsorption du Vert Brillant par les noyaux d'olives bruts montre une cinétique rapide suivie d'un palier d'équilibre, avec des rendements élevés variant d'environ **93,6 % à 50 mg/L** à **90,1 % à 500 mg/L**. Cette légère diminution du rendement avec l'augmentation de la concentration initiale est liée à la saturation progressive des sites actifs disponibles sur la surface lignocellulosique. À pH = pHpzc, la surface étant globalement neutre, l'adsorption est principalement gouvernée par des liaisons hydrogène et des forces de Van der Waals, mécanismes fréquemment rapportés pour les biosorbants naturels non modifiés **[15]**.

- ***Noyaux d'olives calcinés ($NO_{c.}$)***

Pour les noyaux d'olives calcinés, les rendements d'adsorption augmentent rapidement avec le temps puis se stabilisent à des valeurs comprises entre **95,6 % à 50 mg/L** et **92,8 % à 500 mg/L**. La calcination entraîne une diminution des groupes fonctionnels acides, ce qui limite légèrement le rendement à forte concentration par réduction du nombre de sites actifs. À pH = pHpzc, l'adsorption du Vert Brillant est majoritairement assurée par des interactions π–π entre la structure aromatique du colorant et la surface carbonisée, ainsi que par des interactions physiques, comme rapporté pour de nombreux biochars calcinés.

- ***Noyaux d'olives calcinés activés ($NO_{c.a.}$)***

Les noyaux d'olives calcinés activés présentent les meilleures performances d'adsorption, avec des rendements atteignant **98,1 % à 50 mg/L** et restant supérieurs à **94,8 % à 500 mg/L**. La faible variation du rendement avec l'augmentation de la concentration initiale traduit une forte densité de sites actifs et une porosité bien développée induites par l'activation chimique. À pH = pHpzc, ces résultats indiquent que l'adsorption du Vert Brillant est dominée par l'adsorption physique dans les micropores et les interactions π–π, plutôt que par les seules interactions électrostatiques.

- ***Noyaux d'olives calcinés régénérés ($NO_{c.rég.}$)***

Après régénération, les noyaux d'olives calcinés conservent une bonne efficacité d'adsorption, avec des rendements variant d'environ **95,5 % à 50 mg/L** à **92,8 % à 500 mg/L**. La légère diminution observée par rapport au matériau initial est attribuée à une *perte partielle de sites actifs* ou à une obstruction de certains pores lors du processus de régénération. Néanmoins, la cinétique rapide et la stabilité du palier d'équilibre confirment la ***bonne réutilisabilité*** du bioadsorbant, en accord avec des travaux récents sur les charbons issus de biomasse régénérés **[16]**.

- ***Noyaux d'olives calcinés activés régénérés ($NO_{c.a.rég.}$)***

Les noyaux d'olives calcinés activés régénérés présentent des rendements élevés et stables, compris entre **93,6 % à 50 mg/L** et **96,6 % à 500 mg/L**, indiquant une conservation satisfaisante des propriétés adsorbantes après régénération. La faible perte de rendement confirme que la porosité développée et la majorité des sites actifs sont maintenus. À pH = pHpzc, l'adsorption du Vert Brillant reste contrôlée par des mécanismes combinés incluant adsorption dans les pores, interactions π–π et forces de Van der Waals, démontrant la durabilité de ce matériau.

En conclusion, Les noyaux d'olives calcinés activés régénérés **(NOc.a.rég.)** présentent un comportement différent par rapport aux autres bioadsorbants en raison de la *combinaison cumulative des traitements subis* (calcination → activation → régénération thermique), qui modifie profondément leurs propriétés physico-chimiques de surface. La calcination élimine la matière organique volatile et crée une porosité initiale, tandis que l'activation (chimique) développe fortement la surface spécifique et génère des groupes fonctionnels oxygénés actifs (–OH, –COOH). Ces résultats mettent en évidence le potentiel du NOc.a.rég. et ouvrent des perspectives prometteuses pour la poursuite et l'approfondissement de ce travail, notamment en vue de son optimisation et de son application à plus grande échelle **[17]**.

IV.4.2 Effet du pH

La Figure IV.6 ci-dessous présente la variation du rendement en fonction du pH initiale de la solution aqueuse [13] :

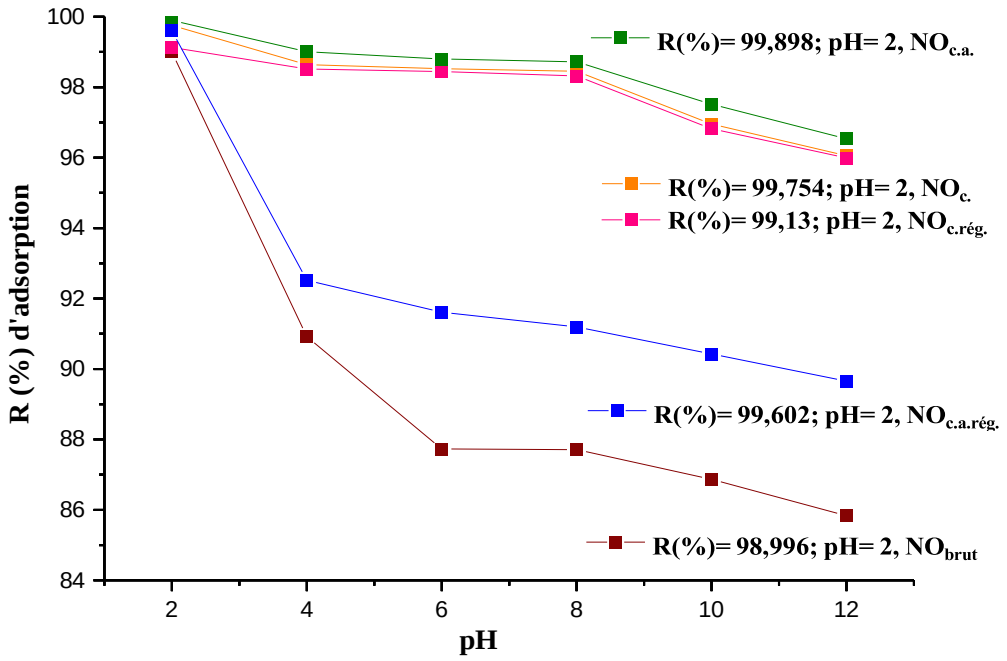


Figure IV.6 : Évolution du rendement d'adsorption du VB en fonction du pH. m = 0,2 g ; W = 250 tr/min ; [VB] = 50 mg/L ; T = température ambiante.

- ***Noyaux d'olives bruts (NO_{brut})***

À pH acide (**pH = 2**), le NO brut atteint un rendement élevé proche de **99,0 %**, dû à la déprotonation de la surface favorisant l'attraction électrostatique du VB. Lorsque le pH augmente, le rendement chute progressivement, traduisant une répulsion électrostatique croissante et une saturation rapide des sites actifs. Ce comportement est typique des biomatériaux non modifiés à faible densité de fonctions de surface **[18]**.

- ***Noyaux d'olives calcinés ($NO_{c.}$)***

Le NOc. Montre un rendement très élevé à **pH = 2** (≈ **99,75 %**), indiquant une amélioration nette par rapport au matériau brut. La calcination augmente la porosité et la stabilité des sites actifs, limitant la chute du rendement lorsque le pH augmente. Toutefois, à pH basique, une diminution progressive est observée en raison de la déprotonation de la surface **[19]**.

- ***Noyaux d'olives calcinés activés (NOc.a.)***

Le NOc.a. présente le meilleur rendement à **pH = 2** (≈ **99,90 %**), confirmant l'effet bénéfique de l'activation chimique. La forte densité de groupes oxygénés protonés renforce l'attraction du VB cationique à pH acide. Même lorsque le pH augmente, le rendement reste relativement élevé grâce à la surface spécifique développée **[20]**.

- ***Noyaux d'olives calcinés régénérés ($NO_{c.rég.}$)***

Le NOc.rég. Conserve un rendement élevé à **pH = 2** (≈ **99,13 %**), indiquant une bonne récupération des sites actifs après régénération. Une légère diminution du rendement est observée à pH plus élevé, liée à une modification partielle des groupes fonctionnels. Ce résultat confirme la faisabilité de la réutilisation du bioadsorbant sans perte majeure d'efficacité.

- ***Noyaux d'olives calcinés activés régénérés ($NO_{c.a.rég.}$)***

Le NOc.a.rég. Affiche un rendement très élevé à **pH = 2** (≈ **99,60 %**), mais avec une sensibilité plus marquée à l'augmentation du pH. La régénération entraîne une réorganisation de la surface et un déplacement du pHpzc, modifiant les interactions électrostatiques. Ce comportement distinct traduit une évolution chimique partiellement irréversible mais toujours favorable à l'adsorption acide.

En conclusion, L'adsorption du Vert Brillant est maximale en milieu acide (pH = 2) pour tous les bioadsorbants, en raison de la protonation de la surface. Les matériaux activés (NOc.a. et NOc.a.rég.) présentent les meilleurs rendements grâce à leur surface développée et riche en sites actifs. Ces résultats sont en accord avec la littérature sur l'adsorption des colorants cationiques par des bioadsorbants lignocellulosiques modifiés **[21]**.

IV.4.3 Effet de la masse :

L'influence de la masse de l'adsorbant sur l'efficacité d'élimination du Vert Brillant a été évaluée en faisant varier la quantité d'adsorbant introduite dans la solution de VB , dont la concentration initiale était fixée à 50 mg/L. Les essais ont été réalisés avec des masses d'échantillons allant de 0,2 g à 1 g.

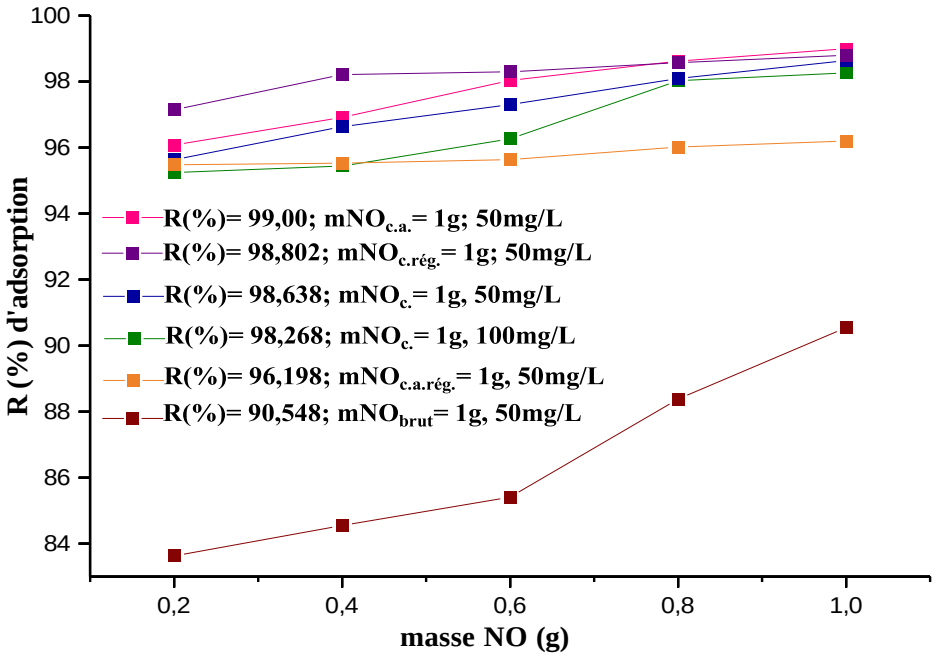


Figure IV.7 : Effet de la masse des bioadsorbants sur le rendement d'adsorption du VB. W = 250 tr/min ; pH = pHpzc ; [VB] = 50 mg/L ; T = température ambiante.

- ***Noyaux d'olives bruts (NO_{brut})***

L'augmentation de la masse du NO brut améliore progressivement le rendement d'adsorption du VB. Le rendement passe d'environ **90,55 %** aux faibles masses vers des valeurs plus élevées. Cette évolution est due à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles, malgré une surface spécifique limitée **[22]**.

- ***Noyaux d'olives calciné ($NO_{c.}$)***

Pour **50 mg/L**, le rendement augmente avec la masse jusqu'à environ **98,64 %**. La calcination favorise la porosité et améliore l'accessibilité des sites d'adsorption. À **100 mg/L**, le rendement diminue légèrement (≈ **98,27 %**), en raison d'une compétition accrue entre molécules de VB **[23]**.

- ***Noyaux d'olives calciné activé ($NO_{c.a.}$)***

Le NOc.a. atteint des rendements très élevés, jusqu'à **99,00 %** à **50 mg/L**. L'augmentation de la masse conduit rapidement à un plateau, traduisant l'épuisement du colorant en solution. Ce comportement confirme l'efficacité élevée du matériau activé même à faible masse **[24]**.

- ***Noyaux d'olives calciné régénéré ($NO_{c.rég.}$)***

Le rendement augmente régulièrement avec la masse pour atteindre environ **98,80 %** à **50 mg/L**. La régénération permet de restaurer une grande partie des sites actifs. Une légère perte d'efficacité est liée à des modifications structurales après régénération.

- ***Noyaux d'olives calciné activé régénéré ($NO_{c.a.rég.}$)***

L'augmentation de la masse améliore le rendement jusqu'à environ **96,20 %** à **50 mg/L**. Les performances restent élevées mais inférieures au NOc.a. non régénéré. Ce comportement est dû à une réorganisation partielle de la surface lors de la régénération.

En conclusion, L'augmentation de la masse du bioadsorbant favorise l'adsorption du VB par augmentation du nombre de sites actifs. Les matériaux activés présentent les meilleures performances, avec un plateau rapide. L'essai à **100 mg/L** montre une légère baisse de rendement, confirmant l'effet de la concentration initiale. Ces résultats confirment la robustesse et le potentiel des noyaux d'olives modifiés pour le traitement des effluents **[25]**.

IV.4.4 Effet de la Température :

L'effet de la variation de la température sur l'adsorption du Vert Brillant (**VB**) a été étudié à concentration initiale constante de 50 mg/L et pour une masse de bioadsorbant de 0,2 g, et les résultats montrent que l'augmentation de la température favorise globalement le processus d'adsorption pour tous les matériaux étudiés.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure ci-dessous **[25,26]**:

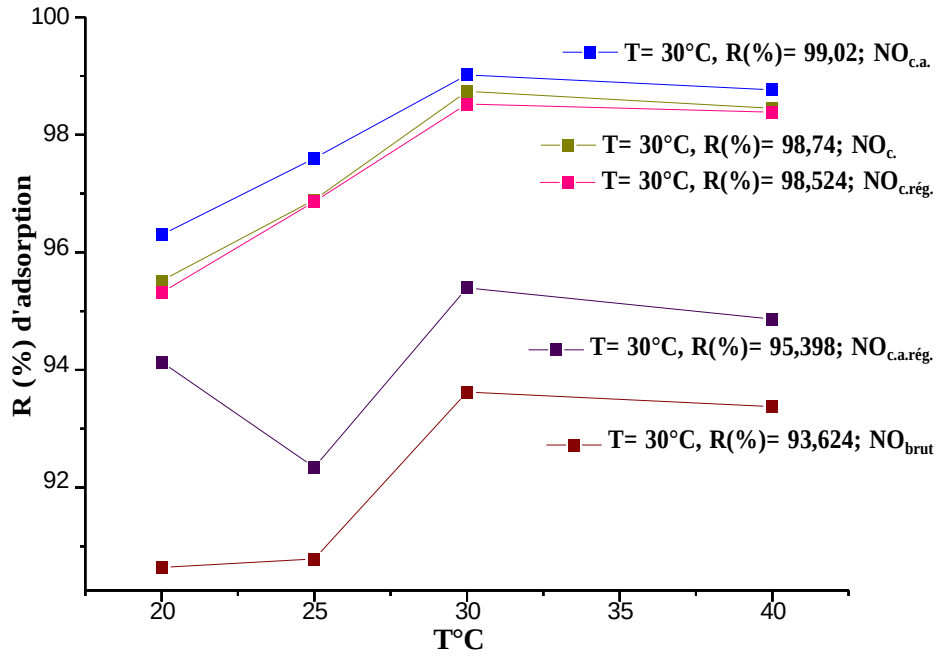


Figure IV.8 : Effet de la température sur le rendement d'élimination du VB par les bioadsorbants. m = 0,2 g ; W = 250 tr/min ; pH = pHpzc ; [VB] = 50 mg/L.

Pour les noyaux d'olives bruts (NO brut), le rendement atteint environ **93,62 %** à **30 °C**, traduisant une amélioration modérée liée à l'augmentation de l'énergie cinétique des molécules de VB et à une diffusion plus efficace vers les sites actifs, malgré une surface spécifique limitée.

Les noyaux d'olives calcinés (NOc.) présentent un rendement nettement plus élevé, atteignant 98,74 **%** à **30 °C**, ce qui s'explique par la porosité développée lors de la calcination, rendant l'adsorption plus sensible à l'élévation de la température.

Les noyaux d'olives calcinés activés (NOc.a.) montrent la meilleure performance, avec un rendement d'environ **99,02 %** à **30 °C**, confirmant que l'activation chimique génère une surface hautement réactive et que l'adsorption est favorisée thermiquement, suggérant un caractère endothermique du processus.

Pour les matériaux régénérés, le NOc.rég. Conserve un rendement élevé d'environ **98,52 %** à **30 °C**, indiquant une récupération efficace des sites actifs après régénération, tandis que le NOc.a.rég. affiche un rendement plus modéré, de l'ordre de **95,40 %** à **30 °C**, en raison d'une réorganisation chimique et structurale de la surface induite par les traitements successifs.

En conclusion dans l'ensemble, ces résultats confirment que l'augmentation de la température améliore l'adsorption du VB en facilitant la diffusion intraporeuse et les interactions adsorbat–adsorbant, en accord avec les travaux récents rapportant un comportement majoritairement endothermique pour l'adsorption des colorants cationiques sur des bioadsorbants lignocellulosiques modifiés.

IV.4.5 Effet de la concentration

L'influence de la concentration initiale du Vert Brillant (VB) sur l'efficacité du processus d'adsorption a été évaluée en mettant en contact 0,2 g de bioadsorbant avec des solutions de VB dont la concentration variait de 50 à 500 mg/L, à pH ajusté à la valeur du pHpzc.

Les résultats sont représentés dans la Figure IV.9, montrent une diminution progressive du pourcentage d'élimination à mesure que la concentration initiale augmente.

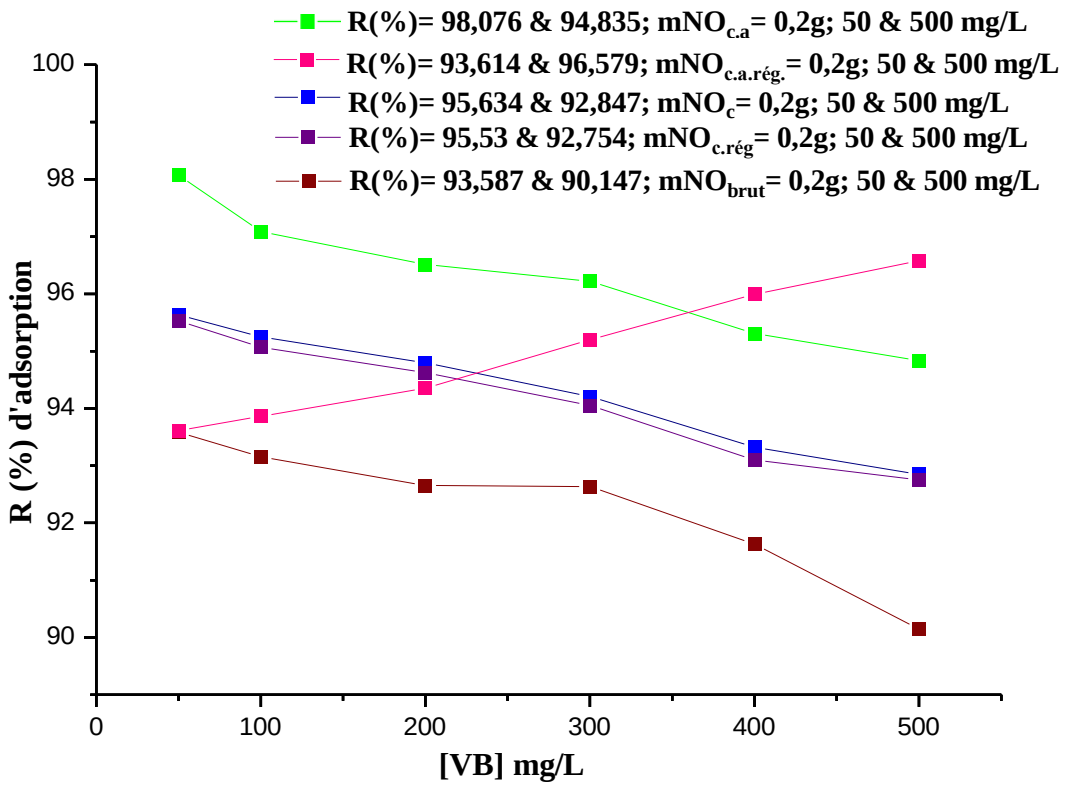


Figure IV.9 : Effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du VB par les bioadsorbants (NO_{brut}, $NO_{c.}$, $NO_{c.a.}$, $NO_{c.rég.}$ et $NO_{c.a.rég.}$). m = 0,2 g ; W = 250 tr/min ; pH = pHpzc ; T = température ambiante.

À masse constante de bioadsorbant (0,2 g), l'augmentation de la concentration initiale du Vert Brillant (VB) de **50** à **500** mg/L induit globalement une diminution du

rendement d'élimination R(%) pour la majorité des matériaux, traduisant une saturation progressive des sites actifs **[27,28]**.

↳ Pour les noyaux d'olives bruts (***NO$_{brut}$***), R(%) chute de **93,59 % à 50 mg/L** à **90,15 % à 500 mg/L**, ce qui correspond à une augmentation de la concentration résiduelle de VB dans la solution, conséquence directe de la faible densité de sites fonctionnels accessibles. Les noyaux d'olives calcinés (NOc.) présentent une diminution plus marquée, avec R(%) passant de **95,63 % à 92,85 %**, liée à la saturation des pores formés lors de la calcination.

↳ De même, les noyaux calcinés régénérés (***NO$_{c.rég.}$***) montrent une baisse comparable (**95,53 % → 92,75 %**), indiquant une récupération partielle mais non complète des performances après régénération.

↳ Les noyaux calcinés activés (***NO$_{c.a.}$***) conservent les meilleurs rendements globaux malgré la diminution observée (**98,08 % à 50 mg/L contre 94,84 % à 500 mg/L**), confirmant l'effet bénéfique de l'activation chimique sur la création de sites microporeux et de fonctions oxygénées favorables à l'adsorption du VB.

↳ En revanche, le comportement des noyaux d'olives calcinés activés régénérés (***NO$_{c.a.rég.}$***) se distingue nettement, avec une *augmentation du rendement* **de 93,61 % à 96,58 %** *lorsque la concentration passe* **de 50 à 500 mg/L**, suggérant un mécanisme d'adsorption dominé par la ***diffusion intraparticulaire et l'activation progressive de sites énergétiquement hétérogènes***, rendus accessibles à haute concentration.

Ce phénomène peut être attribué à la réorganisation structurale du matériau après régénération, à la présence de sites à forte affinité activés seulement à forte charge adsorptive, et à une meilleure interaction électrostatique entre le VB cationique et la surface fonctionnalisée du ***NOc.a.rég.***

Le comportement distinct du ***NOc.a.rég.*** est attribué aux modifications structurales induites par l'activation et la régénération, favorisant la diffusion intraparticulaire et retardant la saturation, comme rapporté dans des travaux récents sur les biochars régénérés et les charbons activés issus de biomasses lignocellulosiques.

IV.5 Modélisation des isothermes d'adsorption :

Les résultats obtenus à partir des modèles de Langmuir et de Freundlich permettent d'interpréter la nature de la surface des bioadsorbants étudiés. Les figures (a et b) ci-dessous représente les deux modèles d'isothermes d'adsorption.

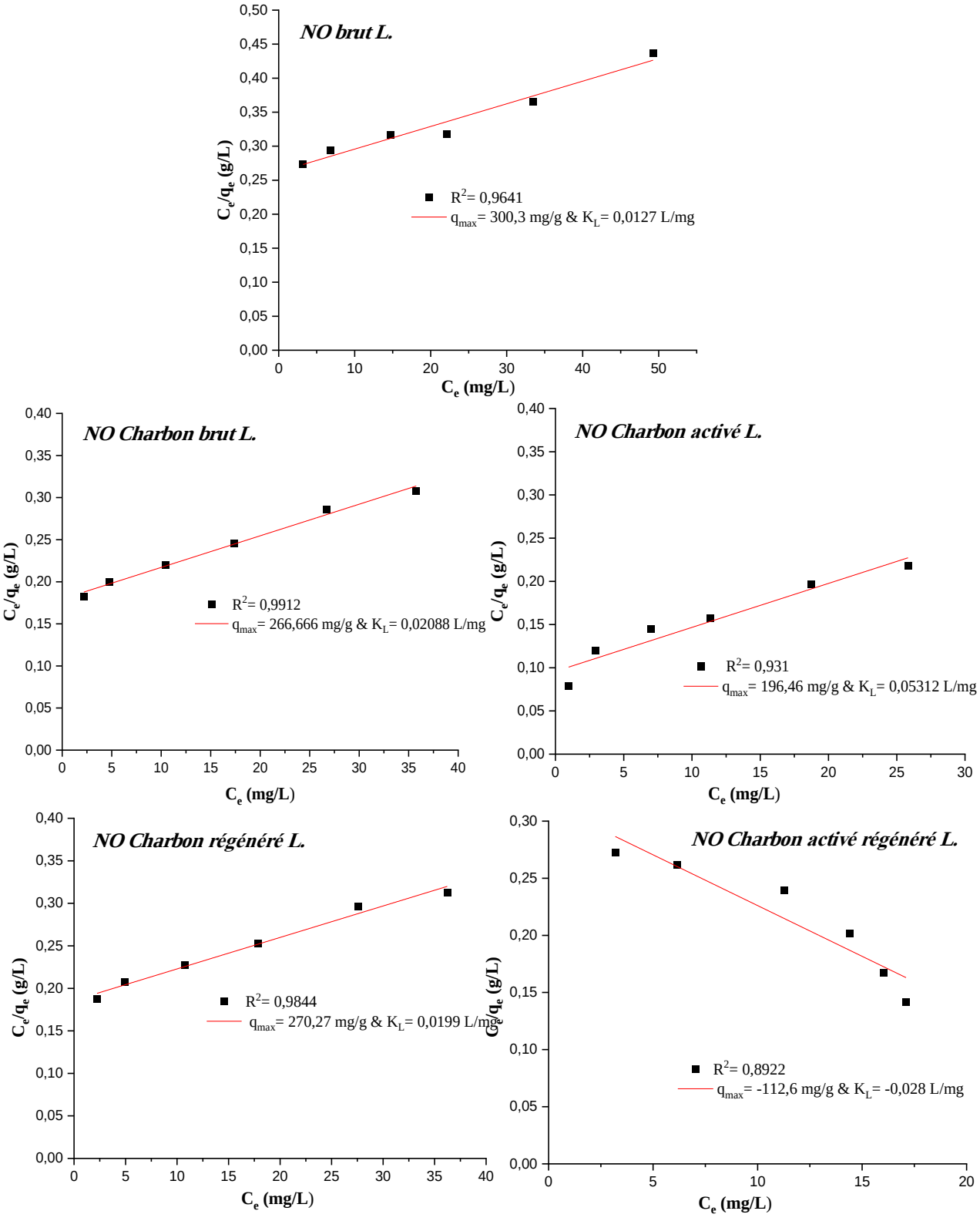


Figure IV.10.a : Linéarisations de l'équation de Langmuir de l'adsorption de Vert Brillant sur le NO_{brut}; $NO_{c.}$, $NO_{c.a.}$, $NO_{c.rég.}$ et $NO_{c.a.rég.}$

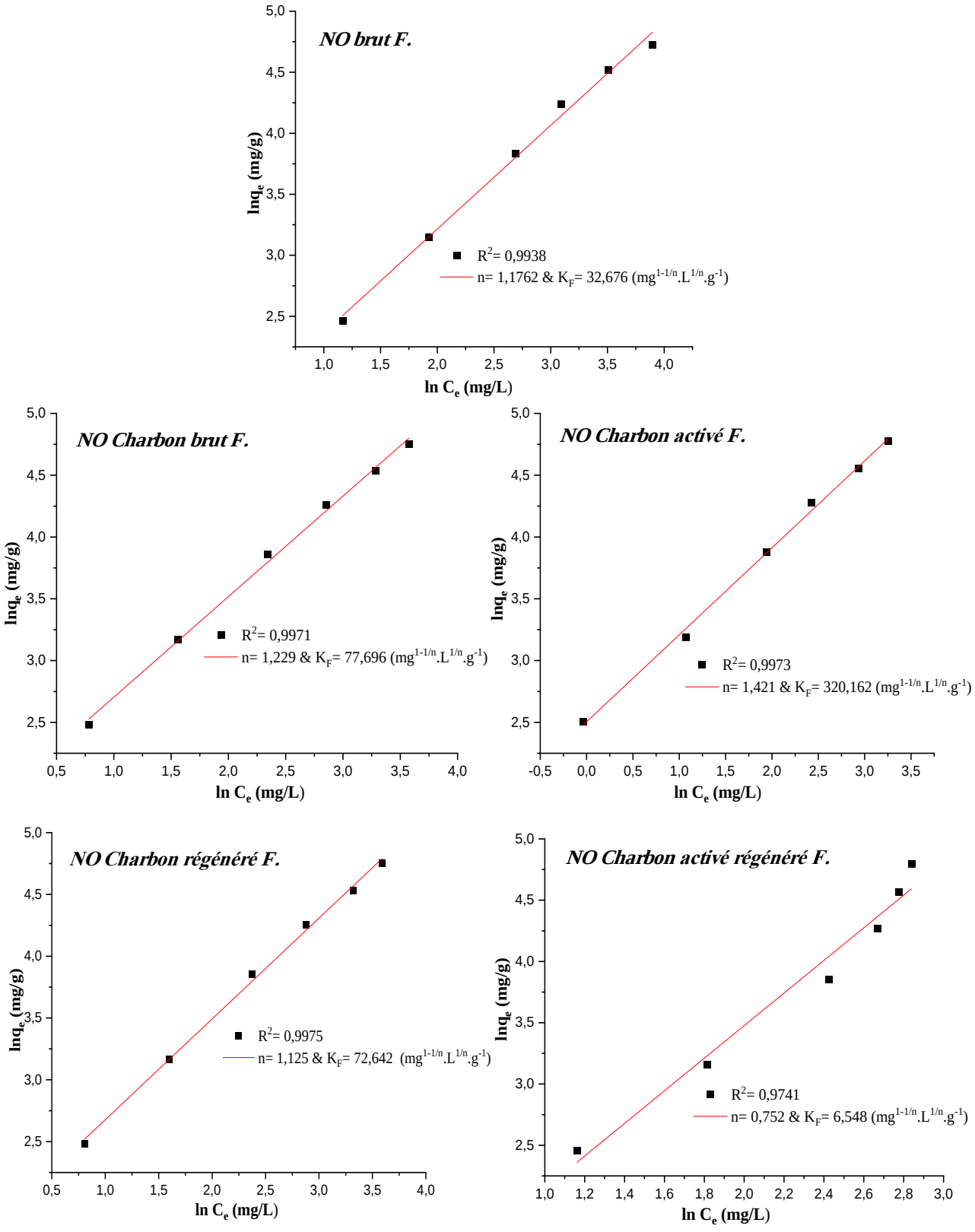


Figure IV.10.b : Linéarisations de l'équation de Freundlich de l'adsorption de Vert Brillant sur le NObrut; NOc., NOc.a., NOc.rég. et NOc.a.rég.

Le tableau suivant représente les paramètres de Langmuir et de Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du Vert Brillant sur les bioadsorbants suivants :

- Noyaux d'olives bruts (NO brut),
- Noyaux d'olives calcinés (NOc.),
- Noyaux d'olives calcinés activés (NOc.a.),
- Noyaux d'olives calcinés régénérés (NOc.rég.),
- Noyaux d'olives calcinés activés régénérés (NOc.a.rég.).

Tableau IV.2 : Modélisation des isothermes d'adsorption Langmuir et Freundlich.

Langmuir	***Freundlich***
Y= 0,2624 + 0,00333 X… ..... NO_{brut}	**Y= 1,5142 + 0,8502 X…….** NO_{brut}
Y= 0,1795 + 0,00375 X…… $NO_{c.}$	**Y= 1,8904 + 0,8136 X…….** $NO_{c.}$
Y= 0,1858 + 0,0037 X..... $NO_{c.rég.}$	**Y= 1,8611 + 0,8157 X…….** $NO_{c.rég.}$
Y= 0,0958 + 0,0050 X……. $NO_{c.a.}$	**Y= 2,5053 + 0,7037 X…….** $NO_{c.a.}$
Y= 0,3149 - 0,0088 X……. $NO_{c.a.rég.}$	**Y= 0,8161+ 1,3302 X…….**$NO_{c.a.rég.}$

300,3	0,0127	0,9641	1,176	32,676	0,9938
266,666	0,02088	0,9912	1,229	77,696	0,9971
270,27	0,0199	0,9844	1,125	72,642	0,9975
196,46	0,05312	0,931	1,421	320,162	0,9973
-112,6	***-0.028***	***0,8922***	***0,75***	***6,548***	***0,9741***

$0,1360 < R_L < 0,6116$

$0,0874 < R_L < 0,4892$

$0,0913 < R_L < 0,5012$

$0,0362 < R_L < 0,2735$

Adsorption favorable : $0 < R_L < 1$ et $1/n < 1$

La modélisation des isothermes d'adsorption du Vert Brillant sur les différents bioadsorbants a été étudiée à l'aide des modèles de ***Langmuir*** et de ***Freundlich*** afin de mieux comprendre la nature du processus d'adsorption.

Pour les ***NObruts***, ***NOc.***, ***NOc.a.*** et ***NOc.rég.***, le modèle de Freundlich présente des coefficients de corrélation élevés (R^2 compris entre ***0,9938*** et ***0,9975***), supérieurs à ceux du modèle de Langmuir, indiquant que l'adsorption se produit majoritairement sur des surfaces hétérogènes avec des sites d'énergie différente. Les valeurs de 1/n inférieures à 1 (1/n = **0,70**–**0,89**) confirment un phénomène d'adsorption favorable et une forte affinité du colorant pour ces bioadsorbants. De plus, les constantes KF élevées, notamment pour le NOc.a. (KF = **320,16** $mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$), traduisent une capacité d'adsorption accrue attribuée à l'activation thermique et chimique, qui améliore la porosité et la disponibilité des sites actifs.

Concernant le modèle de Langmuir, les valeurs positives de qmax (**196,46** à **300,3** mg/g) et les paramètres RL compris entre 0 et 1 pour NO brut, NOc., NOc.a. et NOc.rég. Indiquent une adsorption favorable et partiellement monomoléculaire.

En revanche, le bioadsorbant **NOc.a.rég.** Présente un comportement distinct : la valeur négative de qmax (−112,6 mg/g), le coefficient KL négatif et un domaine de RL négatif (−0,0769 < RL < −2,5) traduisent une inadéquation du modèle de Langmuir. Cela suggère que l'hypothèse d'une adsorption monomoléculaire sur des sites homogènes n'est plus valide après régénération du matériau activé. Par ailleurs, dans le modèle de Freundlich, la valeur de 1/n > 1 (1/n = 1,33 ; n = 0,75) indique une adsorption coopérative défavorable, associée à une hétérogénéité excessive de la surface et à une possible modification chimique des sites actifs lors des cycles d'adsorption–désorption.

Ce comportement singulier du **NOc.a.rég.** peut être attribué à l'altération de la structure poreuse, à la perte ou au masquage de certains sites actifs, ainsi qu'à la redistribution non uniforme de l'énergie d'adsorption après régénération. Bien que les modèles classiques décrivent moins adéquatement son adsorption, ces observations ouvrent des **perspectives de recherche prometteuses**, notamment pour l'optimisation des protocoles de régénération, l'amélioration de la stabilité des sites actifs et l'exploration de nouvelles voies d'activation ou de fonctionnalisation.

En conclusion,

L'étude systématique des différents paramètres opératoires a permis de mettre en évidence le fort potentiel des noyaux d'olives comme bioadsorbants pour l'élimination du Vert Brillant en solution aqueuse.

La variation du pH a confirmé le rôle déterminant de la charge de surface et du pHpzc sur les interactions adsorbant–adsorbat, tandis que l'augmentation de la masse du bioadsorbant a amélioré les rendements d'élimination par la multiplication des sites actifs disponibles. L'effet de la température suggère une adsorption majoritairement favorable, traduisant la nature physico-chimique des interactions impliquées. L'augmentation de la concentration initiale a permis d'évaluer la capacité maximale d'adsorption des bioadsorbants, confirmée par la modélisation des isothermes de Langmuir et de Freundlich, ces derniers décrivant globalement une adsorption favorable. Le temps de contact a montré une cinétique rapide suivie d'un équilibre, indiquant une bonne accessibilité des sites actifs.

Enfin, les étapes de calcination, d'activation et de régénération ont significativement modifié le comportement adsorptif, en particulier pour le NOc.a.rég., dont la réponse atypique met en évidence des transformations structurales et énergétiques des sites d'adsorption. Ces résultats confirment l'intérêt scientifique et environnemental de ce matériau et ouvrent des perspectives prometteuses pour la poursuite des recherches, notamment vers l'optimisation des procédés de régénération et le développement de bioadsorbants durables et performants.

Références bibliographiques

[1] Abdelrahman, E. A., et al. (2020) Agricultural waste-based adsorbents for water treatment: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 301, 112454.

[2] Albadarin, A. B., et al. (2012). Activated carbon prepared from olive stones for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 206–207, 293–305.

[3] Demiral, H., & Aydin, E. (2018)**.** Preparation and characterization of activated carbon from agricultural wastes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 423–432.

[4] Zou, W. et al. (2022). Insights into the structural changes and surface chemistry of biosorbents before and after dye adsorption: FTIR and XPS characterization. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107530.

[5] Chai, J. et al. (2020). FTIR and XPS analysis of activated biochar: effect of activation method on surface functional groups. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 149, 104857.

[6] Rani S, Chaudhary S. (2023). Removal of brilliant green dye from wastewater using activated chickpea husk as an adsorbent. *Holist Approach Environ*, 13(1), 1-9.

[7] Singh S, Gupta H, Dhiman S, Sahu NK. (2022). Decontamination of cationic dye brilliant green from the aqueous media. *Appl Water Sci.*, 12:61.

[8] Ghaedi, M., et al. (2021). Biosorption of cationic dyes on agricultural wastes: mechanistic and kinetic investigation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 2671–2682.

[9] Mittal, A., et al. (2022). Surface chemistry and adsorptive behavior of lignocellulosic adsorbents toward cationic dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 429, 128299.

[10] Tan, I.A.W., et al. (2023). Effects of thermal treatment on biochar properties and adsorption performance. *Bioresource Technology Reports*, 21, 101340.

[11] Kumar, R., et al. (2025). Role of chemical activation in tuning the acid–base properties of activated carbons for dye adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 32(4), 4578–4595.

[12] Saleem J, Shahid UB, Hijab M, Mackey H, McKay G., (2019). Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones. *Biomass Convers Biorefin*, 9(4):775-802.

[13] Zerroug R., (2024). Adsorption d'un polluant par un charbon actif. Mémoire de Master, Bordj Bou Arreridj, Algérie

[14] Tan, X., et al. (2022). Adsorption of cationic dyes onto biomass-derived adsorbents: kinetics and mechanism analysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 107348.

[15] Saha, P., et al. (2023). Role of surface chemistry and pHpzc in dye adsorption by biochars derived from agricultural wastes. *Chemical Engineering Journal*, 454, 140275.

[16] Kumar, R., et al. (2024). Effect of initial dye concentration and contact time on adsorption performance of activated carbons from biomass. *Environmental Science and Pollution Research*, 31, 11245–11258.

[17] Li, Y., et al. (2023). Adsorption mechanisms of cationic dyes on porous carbon materials under neutral surface conditions. Journal of Molecular Liquids, 369, 120916.

[18] Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2012). Adsorption of dyes on activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 170(2–3), 338–341.

[19] Bhatnagar, A. et al. (2015). Removal of dyes from water using bio-based adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*. **454**, 88–101.

[20] Tran, H. N. et al. (2017). Effect of pH on dye adsorption mechanisms. *Environmental Science and Pollution Research*. 24(13), 12423–12440.

[21] Bouchemal, N. et al. (2021). Regeneration and reuse of biomass-derived activated carbons. Journal of Environmental Chemical Engineering. **9**(4), 105482.

[22] Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2012). Factors affecting dye adsorption onto activated carbons. *Chemical Engineering Journal*. 180, 66–74.

[23] Bhatnagar, A. et al. (2015). Bio-based materials for dye removal. Journal of Colloid and Interface Science. **449**, 365–378.

[24] Tran, H. N. et al. (2017). Adsorption mechanisms of cationic dyes. *Environmental Science and Pollution Research*. 204(9), 1020–1036.

[25] Bouchemal, N. et al. (2021). Regeneration and reuse of biomass-derived adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9(6), 106343.

[26] Tran, H. N. et al. (2017). Thermodynamic insight into adsorption processes. *Environmental Science and Pollution Research*. 120, 88–116.

[27] Ahmed, F. S., Abdul Razak, A. A., & Muslim, M. A. (2022). The use of inexpensive sorbents to remove dyes from wastewater – A review. *Engineering and Technology Journal*, 40(03), 498-515.

[28] Bilal, M., Ihsanullah, I., Shah, M. U. H., Reddy, A. V. B., & Aminabhavi, T. M. (2022). Recent advances in the removal of dyes from wastewater using low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 321, 115981.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était de **développer et de valoriser un matériau biosourcé issu d'un déchet agricole, les noyaux d'olives**, en tant que bioadsorbant pour l'élimination du **Vert Brillant (VB)**, un colorant textile cationique polluant fréquemment rencontré dans les effluents liquides industriels. Afin d'améliorer les performances adsorbantes du matériau, plusieurs traitements physico-chimiques ont été appliqués, notamment la **calcination thermique**, l'**activation chimique** et la **régénération**, permettant d'obtenir différentes formes de noyaux d'olives (bruts, calcinés, calcinés activés et régénérés). Les matériaux élaborés ont été caractérisés à l'aide de techniques appropriées, telles que la détermination du **pHpzc**, l'analyse FTIR et le suivi de l'adsorption par spectroscopie UV-Visible.

Les résultats expérimentaux ont permis d'identifier les conditions optimales d'adsorption du Vert Brillant et de mettre en évidence l'influence déterminante des paramètres opératoires étudiés :

Φ ***Effet du temps de contact*** a montré que l'adsorption du Vert Brillant est caractérisée par une cinétique rapide, avec une atteinte de l'équilibre en un temps relativement court moins de **60 minutes**, traduisant une bonne accessibilité des sites actifs, en particulier pour les noyaux d'olives calcinés activés ont présenté les meilleures performances, avec des rendements d'élimination dépassant **90 % dès les premières minutes ,** traduisant une forte affinité entre le Vert Brillant et les sites actifs développés après activation. Les matériaux régénérés conservent une capacité d'adsorption élevée, confirmant leur potentiel de réutilisation.

Φ ***Effet de la masse du bioadsorbant,*** a révélé que l'augmentation de la masse des noyaux d'olives entraîne une amélioration significative du rendement d'élimination du VB, en raison de la multiplication des sites d'adsorption disponibles. À une concentration initiale de **50 mg/L**, les noyaux d'olives calcinés activés atteignent des rendements supérieurs à **95 %** pour une masse de **0,2 g**, contre des valeurs inférieures pour les noyaux bruts, soulignant l'impact décisif des traitements physico-chimiques.

Φ **Effet du pH**, l'étude du pH a mis en évidence le rôle clé du **pHpzc** dans les interactions électrostatiques entre le colorant cationique et la surface du bioadsorbant. Les rendements maximaux sont observés dans les domaines de pH supérieurs au pHpzc, où la surface du bioadsorbant est majoritairement chargée négativement, favorisant l'attraction électrostatique avec le colorant cationique. Pour les noyaux calcinés activés, des rendements d'élimination du Vert Brillant supérieurs à **95 %** ont été enregistrés dans les conditions de pH optimales.

Φ ***Effet de la concentration initiale,*** l'augmentation de la concentration initiale du Vert Brillant, de **50 à 500 mg/L**, a permis d'évaluer la capacité d'adsorption des matériaux. Malgré une légère diminution du rendement à forte concentration, les noyaux d'olives calcinés activés conservent des performances élevées, avec des taux d'élimination dépassant **85–90 % à 500 mg/L**, démontrant leur aptitude à traiter des effluents fortement chargés.

Φ ***Effet de la température*** *:* l'influence de la température indique que le processus d'adsorption est globalement favorable, suggérant la contribution d'interactions physico-chimiques entre le colorant et la surface du bioadsorbant.

Les analyses FTIR ont confirmé les modifications chimiques des surfaces. La modélisation des isothermes d'adsorption selon les modèles de **Langmuir ($R^2 > 0,93$) et de Freundlich** ($R^2 > 0,97$) a montré une bonne adéquation avec les données expérimentales, confirmant une adsorption favorable et dépendante de la nature et de l'hétérogénéité des sites actifs. Les paramètres isothermiques obtenus mettent en évidence l'amélioration significative des capacités d'adsorption après calcination et activation. Le comportement particulier des **noyaux d'olives calcinés activés régénérés (NOc.a.rég.)** révèle que la régénération modifie la structure et l'énergie des sites d'adsorption, ouvrant des perspectives scientifiques intéressantes pour l'optimisation des cycles adsorption–désorption.

Dans l'ensemble, cette étude démontre que les **noyaux d'olives constituent un bioadsorbant efficace, économique et respectueux de l'environnement** pour l'élimination du Vert Brillant à partir des effluents textiles. La possibilité de **régénération et de réutilisation** renforce l'intérêt de ces matériaux dans une perspective de durabilité et d'application pratique.

☞ ***Perspectives***

Les résultats encourageants obtenus dans ce travail ouvrent plusieurs perspectives de recherche et de développement :

1. ***Extension à d'autres polluants :*** étudier l'adsorption d'autres colorants textiles, ainsi que de métaux lourds ou de contaminants émergents.
2. ***Optimisation des procédés d'activation et de régénération*** afin d'améliorer la stabilité et la durabilité des bioadsorbants.
3. ***Études de réutilisation à long terme*** pour évaluer les performances après plusieurs cycles adsorption–désorption.
4. ***Passage à des systèmes continus*** (essais en colonne) pour simuler des conditions industrielles réelles.
5. ***Application à l'échelle locale et industrielle***, notamment dans le contexte algérien, pour le traitement des effluents textiles.

*« **Dans le contexte algérien**, cette étude propose une solution innovante, durable et économiquement viable pour la valorisation des noyaux d'olives, un déchet agricole abondant mais encore peu exploité, dans la dépollution des eaux usées industrielles. En transformant ce résidu en un matériau biosourcé performant, ce travail contribue à la protection de l'environnement et s'inscrit pleinement dans une démarche de développement durable et d'économie circulaire ».*