

## Mémoire de Master

Présenté par :

- *MESSARA Yasmine*
- *AYACHE Khadidja*

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

*Spécialité : Chimie analytique*

**Thème :**

Elimination de la Rhodamine B par les feuilles  
de néflier en utilisant la technique d'adsorption

**Soutenu le :**

**Devant le jury composé de :**

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
AZOUZ L'hachemi	Chimie	Président
HENACHE Zahir	Chimie	Examineur
BARKA Fatiha	Chimie	Encadrante
YARIK Samia	Chimie	Co-encadrante

**2022-2023**

## *Remerciements*

En premier lieu, Nous tenons à remercier le bon Dieu le tout puissant qui nous a donné la force, la volonté le courage et la patience pour mener à bon terme ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Technologie des matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP) de l'Université Abderrahmane Mira - Bejaia, sous la direction du Professeur FATIHA BOUAIFEL Epse BARKA.

Nos plus chaleureux remerciements vont tout d'abord à Madame FATIHA BOUAIFEL Epse BARKA pour son encadrement rigoureux, ses encouragements, ses critiques judicieuses, son attention inlassable et ses précieux conseils qui nous ont guidé tout au long de ce projet. Son expertise et sa passion pour la recherche ont été une grande source d'inspiration. Sans elle, ce travail ne serait pas ce qu'il est. Qu'elle trouve ici l'expression de notre profond respect et de notre sincère gratitude.

Nous désirons exprimer toute notre reconnaissance envers notre Co-encadrante Madame S.YARIK pour sa disponibilité, ses conseils éclairés ont été d'une valeur inestimable pour nous. Sa passion contagieuse pour la recherche et sa bienveillance à notre égard ont rendu ce travail passionnant. Nous remercions ainsi Dr K.BOUAOUINA pour ses conseils et ses encouragements qui ont été des atouts précieux pour mener à bien ce mémoire.

Nous remercions également tous les membres du jury qui nous ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de notre travail. Nous sommes certaines de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leur esprit critique constructif pour nous aider, par leurs commentaires et leurs discussions, à mieux comprendre certains problèmes rencontrés au cours de ce travail :

Nos respectueux remerciements s'adressent à Monsieur AZOUZ.L pour l'honneur qu'il nous fait de présider le jury, Qu'il veuille bien trouver ici toute notre gratitude et nos sentiments de respect.

Nos profonds remerciements s'adressent aussi à Monsieur HENACHE.Z pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury. Nous lui exprimons toute notre gratitude et nos reconnaissances.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude aux enseignants du département de chimie de l'Université de Bejaia qui se sont armés de patience et de pédagogie et surtout de

beaucoup de compétences et de dévouement pour notre formation de chimiste .Qu'ils trouvent ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

Enfin, Nous tenons à préciser qu'un tel travail est surtout l'aboutissement d'un effort collectif. C'est la raison pour laquelle nous souhaitons remercier toutes les personnes qui de près ou de loin ont contribué à l'accomplissement de ce travail.

## ***Dédicace :***

### ***A mes chers parents,***

*C'est à vous que je dédie ce travail, fruit de longues années d'efforts. Merci pour votre amour inconditionnel, votre soutien sans faille et vos précieux encouragements qui m'ont permis d'arriver au bout de ce parcours. Vous avez toujours cru en moi et vous vous êtes sacrifiés pour que je puisse réaliser mes rêves. Ce diplôme est le symbole de ma reconnaissance éternelle. Je vous aime plus que tout.*

### ***A mes chers frères Nassim et Yacine,***

*C'est également à vous que je dédie ce travail. Merci pour votre soutien indéfectible, vos blagues qui me faisaient rire pendant les moments difficiles, et votre présence rassurante dans les hauts et les bas. Votre complicité et votre affection ont illuminé mon parcours. Vous m'avez encouragé à me surpasser et à toujours voir le bon côté des choses. Je n'aurais pas pu rêver de meilleurs frères. Je vous aime profondément.*

### ***A ma chère grand-mère,***

*Tu as été mon pilier et ma plus grande supportrice. Merci pour ton amour inconditionnel, tes histoires et nos longues conversations qui apaisaient mon âme. Tu as cru en moi bien avant que je ne croie en moi-même. Ta force et ta bonté resteront à jamais une inspiration.*

### ***A mes fidèles compagnons à quatre pattes,***

*A toi, Minou, Tu as illuminé ma vie avec ton amour inconditionnel, tes ronronnements ont égayé mes longues journées d'étude. Tu es mon rayon de soleil à fourrure. Et à toi, Minette, dont le souvenir joyeux me donne la force de continuer Je sais que ton esprit est toujours présent avec moi, Tu me manques tellement, mais tu vivras éternellement dans mon cœur.*

### ***A mes cher(e)s Khadidja, Islam et leurs familles***

*Merci pour votre amour, votre soutien, ces fous rires, ces confidences à cœur ouvert et ces précieux conseils pendant nos interminables discussions. Vous avez séché mes larmes et partagé mes joies tout au long de ce chemin. Je ne l'aurais pas parcouru avec autant de bonheur sans vous.*

***Y. Messara***

## ***Dédicace :***

*D'abord je remercie le bon dieu notre créateur de nos avoir donné les forces, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail.*

*A mes nobles parents,*

*Aucune dédicace n'est susceptible de vous exprimer ma profonde affection et mon immense gratitude pour tous les sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et mes études, qui sont toujours présent quand j'ai besoin d'eux*

*A ma mère Saïda qui m'a entouré d'amour, tu es une source d'inspiration et de force pour moi tout au long de ma vie qui fait tout pour ma réussite, que dieu te préserve et te bénisse*

*A mon merveilleux père décédé l'année dernière et qui là où il est, continue de veiller sur moi à celui qui a été un pilier de force pour moi. J'espère que tu es fière de moi, et tu apprécies cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours priée pour la paix de ton âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde. Papa je t'aime et tu es toujours dans mon cœur.*

*A mes sœurs, mes frères, à ma nièce Abrar*

*À Achraf Souad Hana Maya Salsabil Amine et le petit Abdou*

*Veillez trouver ici l'expression de mes profonds sentiments de respect et reconnaissance pour le soutien, les encouragements et la motivation que vous n'avez cessé de me porter.*

*A ma meilleure cousine mon amie d'enfance Loubna et a tous mes amis Imane et Islam*

*A mon binôme, Yasmine Messara mon âme sœur*

*Et sa famille à mon oncle Mouloud et ma tante Djahida merci pour votre amour, votre motivation et l'encouragement que vous nous avez toujours donné que dieu vous garde.*

*A.KHADIDJA*

## *Liste des abréviations et symboles*

**RhB:** Rhodamine B

**Q<sub>e</sub> :** Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>)

**C<sub>eq</sub> :** Concentration du soluté à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>)

**C<sub>i</sub> :** Concentration initiale du soluté (mg.L<sup>-1</sup>)

**R:** Pourcentage d'élimination

**IR :** Infrarouge

**HCL :** Acide chlorhydrique

**NaOH :** Hydroxyde de sodium

**pH :** Potentiel Hydrogène

**PZC :** Point de charge nulle

**ΔG° :** Variation d'énergie libre standard

**k<sub>a</sub> :** Constante cinétique d'adsorption

**k<sub>d</sub> :** Constante cinétique de désorption

**R :** Constante des gaz parfaits

**T :** Température

**V :** Volume de solution

**m :** Masse d'adsorbant

**C<sub>0</sub> :** Concentration initiale d'adsorbat

**C<sub>t</sub> :** Concentration d'adsorbat au temps t

**q<sub>0</sub> :** Quantité adsorbée à l'équilibre

**q<sub>t</sub> :** Quantité adsorbée au temps t

**q<sub>m</sub> :** Capacité maximale d'adsorption

**$K_L$**  : Constante d'affinité de Langmuir

**$K_F$**  : Constante d'affinité de Freundlich

**FN** : Feuilles de nêfles

**FNT** : Feuilles de nêfles traitées

**FNF** : Feuilles de nêfles traitées par formaldéhyde

**FNFA** : Feuilles de nêfles traitées par l'acide phosphorique

**FNA** : Feuilles de nêfles traitées uniquement par l'acide phosphorique

**FNFFA** : Feuilles de nêfles traitées par le formaldéhyde et l'acide phosphorique

**FNB** : Feuille de nêfles traitées par la base KOH

## *Liste des figures*

<b>Figure I.1 :</b> Structure chimique des colorants azoïques.....	8
<b>Figure I.2 :</b> formule chimique de l'anthraquinone.....	9
<b>Figure I.3:</b> Structure chimique des colorants indigoïdes.....	9
<b>Figure I.4:</b> Structure chimique des colorants xanthènes.....	9
<b>Figure I.5 :</b> Structure chimique des phtalocyanines.....	10
<b>Figure I.6 :</b> Structure chimique des colorants nitrés et nitrosés.....	10
<b>Figure I.7 :</b> Structure chimique des colorants triphénylméthanes.....	10
<b>Figure I.8 :</b> Structure chimique de la Rhodamine B.....	12
<b>Figure I.9 :</b> Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.....	19
<b>Figure I.10 :</b> Illustration du charbon actif.....	20
<b>Figure I.11 :</b> Illustration des gels de silice .....	21
<b>Figure I.12:</b> Les zéolites en poudre .....	21
<b>Figure I.13 :</b> Illustration des résines échangeuse d'ions .....	21
<b>Figure I.14 :</b> Représentation de différents types d'argile .....	22
<b>Figure I.15 :</b> Illustration de la poudre d'oxyde de fer.....	22
<b>Figure I.16:</b> représentation des alumines activées .....	22
<b>Figure I.17:</b> Représentation schématique des différents types de pores .....	25
<b>Figure I.18:</b> Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.....	26
<b>Figure I.19 :</b> Classification des isothermes selon Brunauer et al. (1940) .....	30
<b>Figure I.20 :</b> Les quatre principaux types d'isothermes d'adsorption d'après Gilles et coll....	31
<b>Figure I.21 :</b> Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre .....	31



<b>Figure I.22</b> : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre .....	38
<b>Figure I.23</b> : Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intraparticulaire....	39
<b>Figure II.1</b> : La solution mère de la rhodamine B .....	43
<b>Figure II.2</b> : Les solutions filles de la rhodamine B .....	43
<b>Figure II.3</b> : Le spectrophotomètre utilisé de type Shimadzu modèle UV1240 .....	44
<b>Figure II.4</b> : Spectre visible du colorant RhB ( $\lambda = f(\text{Abs})$ ).....	45
<b>Figure II.5</b> : Courbe d'étalonnage de la rhodamine B .....	45
<b>Figure II.6</b> : L'arbre du néflier .....	46
<b>Figure II.7</b> : Le fruit du néflier .....	46
<b>Figure II.8</b> : La feuille du néflier .....	47
<b>Figure II.9</b> : l'étuve utilisée de type MAMERT .....	47
<b>Figure II.10</b> : Le Broyeur utilise de type FRITSCH industrie .....	48
<b>Figure II.11</b> : La poudre obtenue après les 3 étapes précédentes .....	48
<b>Figure II.12</b> : Point de charge nul ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) du bioadsorbant (FNF) .....	51
<b>Figure II.13</b> : Analyse par spectroscopie infrarouge de l'adsorbant (FNF).....	52
<b>Figure II.14</b> : Taux d'élimination de la RhB par les FNF en fonction du temps de contact et la concentration initiale.....	57
<b>Figure II.15</b> : Effet du temps de contact et la concentration initiale sur l'adsorption de RhB par les FNF.....	58
<b>Figure II.16</b> : Influence du pH sur le taux d'élimination de la RhB.....	59
<b>Figure II.17</b> : Influence de la masse sur l'adsorption de la RhB sur les FNF .....	60
<b>Figure II.18</b> : influence de la force ionique sur l'adsorption de la RhB par les FNF.....	61
<b>Figure II.19</b> : Influence de la température sur la capacité d'adsorption de la RhB.....	62

<b>FigureII.43:</b> Influence de la température sur le taux d'élimination de la RhB.....	62
<b>Figure II.44 :</b> Représentation de modèle cinétique pseudo premier–ordre pour l'adsorption de RhB sur les FNF.....	63
<b>Figure II.45:</b> Représentation de modèle cinétique de pseudo second-ordre de l'adsorption de la RhB sur les FNF.....	64
<b>Figure.II.46:</b> Représentation graphique selon le modèle de diffusion intra-particulaire des différentes concentrations en RhB.....	65
<b>FigureII.47 :</b> Isotherme d'adsorption du RhB sur le BFF.....	67
<b>Figure II.48:</b> Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.....	68
<b>Figure II.49</b> Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich .....	69
<b>Figure II.50 :</b> Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin .....	70
<b>Figure II.51 :</b> Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ .....	71
<b>FigureII.52 :</b> Taux d'élimination de la RhB par les FN traitées par le formaldéhyde (FNF), les FN traitées par le formaldéhyde l'acide phosphorique (FNFA), le FN traitées par l'acide phosphorique uniquement (FNA) et les FN traitées par la base KOH (FNB) en fonction du temps de contact.....	73
<b>FigureII.53 :</b> La capacité d'adsorption de la RhB par les FN traitées par le formaldéhyde (FNF), les FN traitées par le formaldéhyde l'acide phosphorique (FNFA), le FN traitées par l'acide phosphorique uniquement (FNA) et les FN traitées par la base KOH (FNB) en fonction du temps de contact.....	74

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau I.1 :</b> Les principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante .....	7
<b>Tableau I.2:</b> Caractéristiques physiques et chimiques de la Rhodamine B.....	13
<b>Tableau I.3 :</b> Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients .....	15
<b>Tableau I.4:</b> Caractéristiques des principaux adsorbants industriels (Sun et Meunier, 2007).....	23
<b>Tableau II.1 :</b> Les principales caractéristiques de la rhodamine B.....	42
<b>Tableau II.2 :</b> Caractéristiques physico-chimique de la poudre des FNF .....	55
<b>Tableau II.3 :</b> Les constantes cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption du colorant RhB sur les FNF.....	65
<b>Tableau II.4 :</b> Les constantes cinétique d'adsorption du colorant RhB sur les FNF par pseudo deuxième ordre.....	66
<b>Tableau II.5 :</b> Paramètres d'équilibre d'adsorption calculés selon le modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin.....	70
<b>Tableau II.6 :</b> Détermination des paramètres thermodynamiques .....	72

# Sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des abréviations et symboles	
Listes des figures	
Liste des tableaux	
Introduction generale.....	1
Références bibliographiques	

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

### Partie A : la pollution et les colorants

I.1. Généralités sur la pollution de l'eau .....	3
I.2. Classification de la pollution .....	3
I.2.1. Classification selon l'origine de la pollution.....	3
a) La pollution domestique eturbaine .....	3
b) La pollution industrielle .....	4
c) La pollution agricole .....	4
d) La pollution naturelle .....	4
I.2.2. Classification selon le type de polluant.....	5
a) La pollution physique .....	5
b) La Pollution microbiologique .....	5
c) La pollution chimique .....	5
II. La pollution par les colorants .....	6

II.1. Généralités sur les colorants.....	6
II.2. L’historique des colorants .....	7
II.3. Classification des colorants .....	8
II.3.1. La classification des colorants selon leur structure chimique .....	8
II.3.1.1. Les colorants azoïques .....	8
II.3.1.2. Les colorants anthraquinonique.....	9
II.3.1.3. Les colorants indigoïdes .....	9
II.3.1.4. Les colorants xanthène .....	9
II.3.1.5. Les phtalocyanines .....	10
II.3.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés .....	10
II.3.1.7. Les colorants triphénylméthanes.....	10
II.3.2. Classification tinctoriale .....	10
III. La Rhodamine B et sa toxicité.....	12
IV. Traitements des colorants .....	14
IV.1. Méthodes microbiologiques.....	14
IV.2. Méthodes chimiques .....	14
IV.3. Méthodes physico-chimiques .....	14

## **Partie B : Les phénomènes d’adsorption**

II.1.Introduction .....	17
II.2. Définition.....	17
II.3. Types d’adsorption .....	17
II.3.1. Adsorption physique .....	17
II.3.2. Adsorption chimique .....	18
II.4. Description du mécanisme d’adsorption .....	18

II.5. Les adsorbants.....	20
II.5.1. Type d'adsorbants .....	20
II.5.1.1. Les adsorbants industriels.....	20
II.5.2. Les bioadsorbants .....	23
II.5.2.1. Bioadsorbants à base de feuilles d'arbres .....	23
II.6. Les propriétés des adsorbants .....	25
II.6.1. La porosité.....	25
II.6.2. La surface spécifique.....	26
II.7. Facteurs influençant le processus d'adsorption .....	27
II.7.1. L'effet de la nature de l'adsorbant .....	27
II.7.2.L'effet de la nature de l'adsorbat .....	27
II.7.3. Effet de la concentration .....	27
II.7.4. Effet du pH .....	28
II.7.5. Effet de la température.....	28
II.8. Les isothermes d'adsorption .....	28
II.8.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	29
II.8.1.1. La Classification des isothermes selon Brunauer, Emmett et Teller (BET) .....	29
II.8.1.2. La Classification des isothermes selon Gilles et coll .....	32
II.8.2. Modélisations des isothermes d'adsorption .....	33
II.8.2.1. Le modèle de Langmuir .....	33
II.8.2.2. Le modèle de Freundlich.....	33
II.8.2.3. Le modèle de Temkin .....	34
II.8.2.4. Le modèle de Dubinin et radushkevich .....	35
II.9. La cinétique d'adsorption.....	35

II.9.1. Le modèle du pseudo-premier ordre (Lagergreen) .....	36
II.9.2. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre (Ho et McKay) .....	37
II.9.3. Le modèle de diffusion intra-particulaire .....	38
II.10. Les paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption .....	38
Références bibliographiques	

## **Chapitre II : Méthodes d'analyse et procédures expérimentales**

### **Partie A : Préparation et caractérisation de l'adsorbat et l'adsorbant utilisés.**

II.1. Préparation et mode opératoire de l'adsorbat .....	42
II.1.1. Principales caractéristiques de la rhodamine B.....	42
II. 1.2. Préparation des solutions de l'adsorbat .....	43
II.2. Présentation et mode opératoire de l'adsorbant .....	46
II.2.1. Présentation de l'adsorbant .....	46
II.2.2. Préparation de l'adsorbant.....	47
a) Lavage et séchage.....	47
b) Le Broyage.....	48
c) Le tamisage .....	48
II.3. Traitement chimique des matériaux .....	49
II.3.1. Traitement des feuilles de nêles par le formaldéhyde (FNF) .....	49
II.3.2. Traitement des (FN) par formaldéhyde et acide Phosphorique.....	49
II.3.3. Traitement des (FN) par l'acide phosphorique .....	50
II.3.4. Traitement des (FN) par l'Hydroxyde de potassium (KOH) .....	50
II.4. Caractérisation des matériaux.....	50

II.4.1. La détermination du point de charge nul ( $pH_{pzc}$ ) du bioadsorbant (FN) traité par formaldéhyde.....	50
II.4.2. Caractérisations par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier.....	52
II.4.3. Analyses physico-chimiques du bioadsorbant (FNF) .....	53
a) Le taux d'humidité.....	53
b) La masse volumique réelle.....	53
c) La masse apparente .....	54
d) Le volume poreux total (V.P.T) .....	54

### **Partie B : Tests d'adsorption de la rhodamine B sur les feuilles de nêfles**

II.1. Les tests d'adsorption.....	56
II.2. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption de la RhB sur les feuilles de nêfles traitée par formaldéhyde (FNF) .....	57
II.2.1. Influence du temps de contact et la concentration initiale.....	57
II.2.2. Influence du pH.....	59
II.2.3. Influence de la masse de l'adsorbant.....	60
II.2.4. Influence de la force ionique.....	61
IV.2.5. Influence de la température.....	61
II.3. Modélisation de l'adsorption de la RhB sur les FNF.....	63
II.3.1. Etude de la cinétique de l'adsorption de la RhB sur les FNF.....	63
II.3.1.1. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren) .....	63
II.3.1.2. Modèle de pseudo-second ordre (Modèle de Blanchard) .....	64
II.3.1.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	64
II.3.2. Etude des isothermes d'adsorption.....	67
II.3.2.1. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	68
a) Le modèle de Langmuir.....	68



b) Le modèle de Freundlich.....	69
c) Le modèle de Temkin.....	69
II.4. Etude thermodynamique des résultats expérimentaux.....	71
II.5. Etude comparative de l'adsorption de la RhB sur les feuilles de nèfles traitées avec différents traitements chimiques.....	73
Références bibliographiques	
Conclusion générale .....	75

## *Introduction générale*

L'eau est la ressource la plus précieuse sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les micro-organismes. Presque tous les phénomènes vitaux de la biosphère dépendent de la disponibilité de l'eau. Celle-ci n'est donc pas seulement un espace vital, une source d'énergie ou un moyen de transport, mais aussi un élément indispensable à toute forme de production [1]. De nombreux secteurs industriels tels que l'agroalimentaire, le textile, la papeterie et le plastique sont de très gros consommateurs d'eau et cela entraîne une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète qui sont limitées [2]. Malheureusement, ces ressources en eau sont soumises à diverses formes de pollution. Cette pollution qui altère les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé [3]. L'un des principaux polluants parmi eux, ce sont les colorants organiques qui se considère parmi les polluants qui constituent un grand risque sur l'environnement ce qui provoque une dégradation de l'écosystème [4] qui risque de s'aggraver en engendrant des problèmes surtout de santé et ceci à long terme en provoquant des cancers et d'autres maladies difficiles à diagnostiquer. De plus, l'effet néfaste sur l'environnement animal et végétal se traduit par des mutations génétiques entraînant la modification de l'espèce ou pire sa disparition [5].

L'élimination de ce genre de polluants est toujours un grand défi. Dans de nombreuses études les chercheurs ont permis le développement de plusieurs procédés de traitement afin de réduire les quantités de ces contaminants des milieux aquatiques. Parmi ces processus, on rencontre l'adsorption qui est l'une des méthodes qui ont exhibés une grande rentabilité pour l'élimination des contaminants de nature différente notamment les polluants organiques (colorants, pesticides, composés phénoliques...), les métaux lourds (cadmium, plomb, mercure...) [6]. Le principe de traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant [7]. De ce fait, au cours des dernières années de nombreux chercheurs s'intéressent de plus en plus à l'utilisation des adsorbants qui sont à la fois efficaces et économiques. De nombreuses études se concentrent sur l'utilisation d'adsorbants provenant de déchets agricoles. On cite à titre d'exemple : les déchets de la caroube [8], les coquilles de noix [9], la peau d'orange [10], les écorces de grenade [11], les coques de noix de coco [12], la tige de coton [13], les coquilles d'amandes [14], la balle de riz [15], noyaux de datte [16], coques de pistache [17], les noyaux d'olive [18], les noyaux d'abricot [19].

Ces adsorbants sont des matériaux naturels abondants économiquement rentables qui ont montré une rentabilité prometteuse pour le piégeage des polluants en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur capacité d'adsorption élevée [7].

Dans le présent travail nous avons utilisé une méthode pratique et économique pour l'élimination du colorant la rhodamine B par adsorption sur les feuilles de néflier utilisé comme un nouvel adsorbant naturel. L'influence de certains paramètres tels que, le temps de contact et la concentration initiale du colorant, la masse d'adsorbant, l'effet ionique, le pH et la température, a été faite. Afin de mieux comprendre le mode de fixation du colorant, Nous nous sommes intéressées particulièrement à étudier les isothermes et les modèles cinétiques et thermodynamiques.

Ce mémoire se compose de deux chapitres, chacun est divisé en deux parties. La partie A du premier chapitre est composés de généralités sur la pollution et les colorants, leur classification et leur impact environnemental ainsi que les procédés mis en œuvre pour leur élimination. La partie B de ce premier chapitre porte sur la présentation de la théorie de l'adsorption, ces différents types, son mécanisme, ainsi que les modèles utilisés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption.

Le chapitre II, a été consacré à la partie pratique, qui s'articule essentiellement autour de deux parties : la première partie a été réservée à la présentation du colorant et des bioadsorbants utilisés dans ce travail ainsi qu'aux différentes méthodes d'analyses et de caractérisation. Les procédures expérimentales mises en œuvre au laboratoire ont été détaillées. Tous les résultats expérimentaux obtenus des paramètres étudiés tels que la cinétique de mise en équilibre, la concentration initiale, la masse de l'adsorbant, l'effet du pH, de la force ionique et de la température ainsi que les isothermes, ont été détaillés.

Cette partie est suivie d'une étude cinétique et thermodynamique avec discussions et interprétations des résultats regroupées dans la deuxième partie de ce chapitre.

A la fin de notre mémoire, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude

## *Références:*

- [1] F. Harrlekas, Couplage des Procédés Membranaires aux Techniques Physicochimiques ou Biologiques pour le Traitement des Rejets Liquides de l'Industrie de Textile, 2008. Thèse de doctorat, Institut National de polytechnique de Lorraine, Nancy, France.
- [2] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, 2008. Thèse de doctorat, université Paris-Est, France.
- [3] N. Oubagha, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, 2011. Thèse de doctorat en sciences, université mouloud Mammeri Tizi Ouzou, Algérie.
- [4] S.Adjaoud. Elimination d'un colorant anionique par un adsorbant naturel, 2018 . Mémoire de master, université de Tizi-Ouzou, Algérie .
- [5] Z.Bahnes, Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif, 2018. Thèse de doctorat, université de Mostaganem, Algérie.
- [6] Y.bentahar. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, 2016. Thèse de doctorat, université de Nice-Sophia Antipolis.
- [7] F.Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, 2014. Mémoire de magister, université de Sétif.
- [8] K.Bouaouina, A.Barras, N.Bezzi, M.Sabine, S zunerits, R.Boukherroub, Adsorption-reduction of Cr (VI) onto unmodified and phytic acid-modified carob waste: Kinetic and isotherm modeling, *Chemosphere*, 297 (2002).
- [9] De Oliveira Brito S.M., Andrade H.M., Soares L.F., de Azevedo R.P., *Journal of Hazardous Materials*, 174(1) (2010) 84-92.
- [10] A.Khalifaoui, I.Bendjamaa, T.Bensid, A.Meniai, K.Derbal. *Chemical engineering transactions*, 38 (2014) 361- 366.

- [11] I. Akkari, Z.Graha, M.Pazos, N.Bezzi, F.Atmani, A.Manseri, M.Kaci. Recycling waste by manufacturing biomaterial for environmental engineering: Application to dye removal, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 49 (2023).
- [12] Azevedo, D.C.S., Araujo, J.C.S., Bastos-Neto, M., Torres, A.E.B., Jaguaribe, E.F., Cavalcante, C.L. Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride. *Microporous and Mesoporous Materials*, 100 (2007) 361-364.
- [13] Deng, H., Li, G., Yang, H., Tang, J., Tang, J. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation. *Chemical Engineering Journal*, 163(2010) 373-381.
- [14] Bansode, R.R., Losso, J.N, Marshall, W.E, Rao, R.M, Portier, R.J. Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell and almond shell based granular activated carbons. *Bioresource Technology*, 90 (2003) 175-184.
- [15] Fierro, V, Muniz, G, Basta, A.H, El-Saied, H, Celzard, A. Rice straw as precursor of activated carbons, Activation with ortho-phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials*, 181(2010) 27-34.
- [16] Girgis, B.S, EI-Hendawy, A.N.A. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, 52 (2002) 105-117.
- [17] Lua, A.C., Yang, T. Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290 (2005) 505-513.
- [18] Stavropoulos, G.G., Zabaniotou, A.A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82(2005) 79- 85.
- [19] Youssef, A., Radwan, N., Abdel-Gawad, I., Singer, G. Textural properties of activated carbons from apricot stones. *Colloids and Surfaces A*, 252(2005) 143–51.

## *Chapitre I :*

### *Synthèse Bibliographique*

*Partie A :*

*La pollution et les colorants*

## **I.1.Généralités sur la pollution de l'eau**

La pollution se caractérise par une altération de la qualité du milieu (air, eau et sol) qui résulte de divers déversements de déchets provenant des rejets domestiques, industriels et agricoles, qu'ils soient liquides, gazeux ou solides. Les eaux usées industrielles non traitées, en particulier, représentent la principale source de contamination des eaux de surface causée par les activités humaines, ce qui engendre des nuisances potentiellement irréversibles pour l'environnement et constitue une menace directe ou indirecte pour la santé humaine. Par ailleurs, l'utilisation d'engrais et de produits phytosanitaires a grandement contribué à la détérioration des eaux souterraines, ce qui présente un danger considérable pour la santé humaine et l'environnement. Il est donc essentiel de prendre en compte les effets néfastes de cette pollution sur la santé humaine et l'écosystème dans son ensemble. Afin de répondre à ces risques, une série de lois et de normes ont été progressivement instaurées au fil des années pour préserver les ressources en eau et les environnements naturels, dans le but de protéger à la fois l'humanité et les écosystèmes naturels. Des efforts considérables ont été déployés pour mettre en place des stations de traitement des eaux usées provenant de diverses sources, afin de se conformer aux normes de rejet établies.[1]

## **I.2. Classification de la pollution**

La classification de la pollution dépend de plusieurs critères tels que : la source et la nature des polluants, la nature des nuisances créées (répercussions sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en rivière ou en lac etc. ), on distingue deux classifications :

### **I.2.1. Classification selon l'origine de la pollution**

La pollution des eaux de surface provient de diverses sources, incluant les activités humaines telles que les pollutions domestiques et urbaines, industrielles et agricoles, ainsi que la pollution d'origine naturelle.

#### **a) La pollution domestique et urbaine**

Cette catégorie comprend les eaux usées domestiques qui contiennent des graisses, des savons et détergents, des particules en suspension, ainsi que des substances organiques ou minérales dissoutes. Elle englobe également les eaux usées provenant des installations



collectives. Habituellement, ces eaux sont dirigées vers des stations d'épuration où elles subissent un traitement avant d'être rejetées dans l'environnement naturel [2].

#### **b) La pollution industrielle**

Une grande moitié des rejets polluants organiques et pratiquement tous les rejets toxiques, tels que les métaux lourds et les polluants organiques persistants, sont imputables à l'activité industrielle. Les principales sources de pollution industrielle résultent des déversements de matières en suspension, de matières organiques, de produits azotés ou phosphorés, ainsi que de produits toxiques. Ces émissions proviennent d'un large éventail de secteurs industriels, notamment l'industrie agroalimentaire, la papeterie, la chimie, la production de cuir et de peaux, les activités extractives, minières, mécaniques et de traitement de surface, la production d'énergie, l'industrie sidérurgique et métallurgique, ainsi que l'industrie textile [1].

#### **c) La pollution agricole**

Il s'agit d'une pollution permanente et diffuse due à l'utilisation d'engrais et de produits de traitement des végétaux qui s'infiltrent et contaminent les eaux souterraines. Dans de nombreuses régions où les activités agricoles sont intenses, ces eaux deviennent impropres à la consommation. La pollution agricole découle principalement de l'utilisation d'engrais, de produits phytosanitaires tels que les herbicides et les pesticides, des déjections animales provenant des élevages intensifs, ainsi que de l'accumulation de métaux tels que le cuivre et le zinc issus des compléments alimentaires des animaux d'élevage et des résidus d'antibiotiques utilisés pour traiter les infections ou favoriser leur croissance. Ces facteurs contribuent de manière significative à la dégradation de la qualité des eaux de surface, posant ainsi des risques pour l'environnement et la santé humaine [1].

#### **d) La pollution naturelle**

La présence de substances indésirables dans l'eau n'est pas exclusivement due à l'activité humaine, car certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, lorsque l'eau entre en contact avec des gisements minéraux, l'érosion ou la dissolution peuvent entraîner des concentrations anormales de métaux lourds, d'arsenic, et d'autres éléments. De plus, les éruptions volcaniques et les épanchements sous-marins d'hydrocarbures peuvent également être responsables de pollutions [2].

### **I.2.2. Classification selon le type de polluant**

On peut classer la pollution selon le type de polluant en trois catégories : pollution physique, pollution microbiologique et pollution chimique .

#### **a) La pollution physique**

Ce type de pollution est désigné lorsque le milieu subit des altérations dans sa structure physique en raison de divers facteurs. Il englobe la pollution d'origine mécanique (déchets solides), la pollution thermique (augmentation de la température de l'eau due aux installations industrielles) et la pollution radioactive causée principalement par les accidents survenus dans les centrales nucléaires, tels que les séismes, les retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, les résidus des installations atomiques et les incidents nucléaires [3].

#### **b) La Pollution microbiologique**

L'eau peut contenir des micro-organismes pathogènes tels que les bactéries (*Salmonella*), les virus (hépatite A) et les protozoaires (*Toxoplasma*, *Cryptosporidium*). Un indicateur couramment utilisé pour évaluer la qualité de l'eau est le niveau élevé de coliformes fécaux, qui témoigne d'une pollution bactériologique. Cette pollution peut être causée par les effluents d'élevage, qui peuvent entraîner une concentration élevée de nitrates. Les rejets domestiques sont également une source de pollution, car ils contiennent des germes bactériens d'origine intestinale, ce qui peut avoir un impact négatif. À l'échelle mondiale, la pollution bactériologique, incluant des maladies telles que le choléra, la typhoïde et les diarrhées, est l'une des principales causes de décès [4].

#### **c) La pollution chimique**

La pollution chimique est causée par le déversement des rejets industriels, ce qui entraîne l'introduction de grandes quantités de substances chimiques, dont certaines ne se dégradent pas. Cette pollution peut être de nature chronique, accidentelle ou diffuse. Le risque chimique est associé à la présence de composants géologiques ou de contaminants provenant des activités humaines telles que l'agriculture, l'industrie et l'aménagement du territoire. Par exemple, les pratiques agricoles et pastorales contribuent à la contamination des eaux de surface et souterraines en raison de l'utilisation excessive d'engrais, de produits phytosanitaires pour l'agriculture et de produits pharmaceutiques pour l'élevage. Cela entraîne traditionnellement une augmentation des niveaux de nitrogène et de phosphore, ainsi que l'apparition récente de polluants émergents tels que les pesticides, les métaux et les produits pharmaceutiques. Ces

substances sont transportées par les écoulements vers les lacs et les eaux de ruissellement, ce qui favorise la prolifération des algues, entraînant une diminution de la luminosité et une consommation excessive d'oxygène dissous dans l'eau. Ce phénomène est connu sous le nom d'eutrophisation. En conséquence, L'oxygène n'est alors plus en quantité suffisante pour les organismes supérieurs [5].

## **II. La pollution par les colorants**

Depuis l'antiquité, l'homme a cherché à incorporer des colorants dans diverses industries telles que le textile, la papeterie, l'industrie cosmétique et l'industrie alimentaire. Les colorants synthétiques sont les plus largement utilisés en raison de leur facilité de synthèse et de leur rapidité de production. Cependant, la plupart de ces colorants synthétiques sont nocifs et posent de nombreux problèmes pour l'environnement et la santé humaine. Par conséquent, il est essentiel de traiter efficacement les eaux usées provenant de ces industries afin de limiter leur impact néfaste [6].

### **II.1. Généralités sur les colorants**

Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et/ou dispersant, cette propriété de teindre résulte d'une affinité particulière entre le colorant et la matière avec laquelle il interagit, ce qui pose souvent des défis lors des procédés de teinture. Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent respecter certains critères pour assurer la durabilité des produits colorés auxquels ils sont appliqués. Ils doivent être résistants à l'abrasion, stables face à l'exposition à la lumière, résistants à l'oxydation chimique (en particulier aux détergents) et aux attaques microbiennes, afin de prolonger la longévité des couleurs [7]. Selon la norme **DIN 55944 (nov.1973)**, les matières colorantes peuvent être regroupées en deux catégories distinctes :

- Les colorants : ils sont constitués de matière colorante soluble dans les solvants et les substrats.
- Les pigments : ils sont constitués de matière colorante insoluble dans les solvants et les substrats.

Les matières colorantes possèdent la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans la plage du spectre visible, qui va de 365 à 750 nm. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée, qu'elle soit due à la réflexion sur un objet, à la transmission ou à la diffusion,

résulte de l'absorption sélective d'énergie par des groupes spécifiques d'atomes appelés chromophores. Ce sont ces chromophores qui confèrent la couleur à la matière colorante, tandis que les groupes auxochromes permettent sa fixation à la substance à colorer. La molécule colorante elle-même est appelée le chromogène. Il est important de noter que plus le groupe chromophore a la capacité de donner un électron facilement, plus la couleur sera intense [7]. Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont regroupés dans le **tableau I-1**.

**Tableau I.1** : Les principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

<i>Groupes Chromophores</i>	<i>Groupes Auxochromes</i>
Azo (N=N)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (NO ou N-OH)	Méthylamino (NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
Carbonyl (C=O)	Diméthylamino (2NH(CH <sub>3</sub> ))
Vinyl (C=C)	Hydroxyl (HO)
Nitro (NO <sub>2</sub> ou NO-OH)	Alkoxy (OR)
Sulphure (>C=S)	

## II.2. L'histoire des colorants

Les colorants ont été utilisés depuis l'Antiquité pour donner de la couleur aux textiles, aux aliments, aux cosmétiques et aux objets d'art. Voici un bref aperçu de l'histoire des colorants :

- Les anciens Égyptiens ont utilisé des colorants naturels tels que l'indigo, le safran et le carthame pour teindre des tissus et des vêtements.
- Les Grecs et les Romains ont utilisé des colorants tels que la pourpre de Tyr, obtenue à partir de coquillages, pour teindre des vêtements de luxe.
- Au Moyen Âge, les colorants étaient principalement obtenus à partir de plantes telles que le pastel, la gaude et le réséda. La production de colorants était alors un métier à part entière.
- Au XIXe siècle, la découverte de nouveaux colorants synthétiques a révolutionné l'industrie textile [7].

Aujourd'hui, il existe une grande variété de colorants naturels et synthétiques utilisés dans diverses industries, y compris l'industrie textile, l'industrie alimentaire, la cosmétique, l'imprimerie et l'art. Cependant, l'utilisation excessive de certains colorants synthétiques peut

avoir des conséquences négatives sur la santé et l'environnement, ce qui a incité les fabricants à rechercher des alternatives plus durables et écologiques.

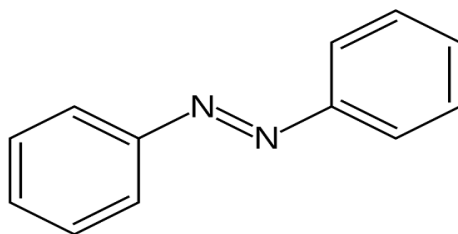
### II.3. Classification des colorants

En règle générale, il existe deux principaux modes de classification des colorants. La première est une classification chimique qui repose sur la structure moléculaire et la composition chimique des colorants. La seconde est une classification tinctoriale qui se fonde sur la méthode d'application des colorants sur différents substrats tels que les textiles, le papier, le cuir, etc.

#### II.3.1. La classification des colorants selon leur structure chimique

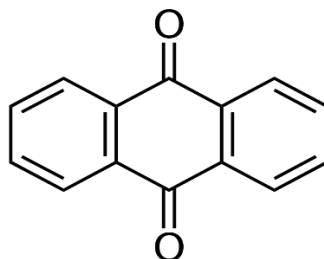
La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore, nous pouvons ainsi citer [8] :

**II.3.1.1. Les colorants azoïques :** Les colorants "azoïques" se distinguent par la présence du groupe fonctionnel azo ( $-N=N-$ ), qui relie deux groupements alkyles ou aryles, qu'ils soient identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo (**Figure I.1**) [8].



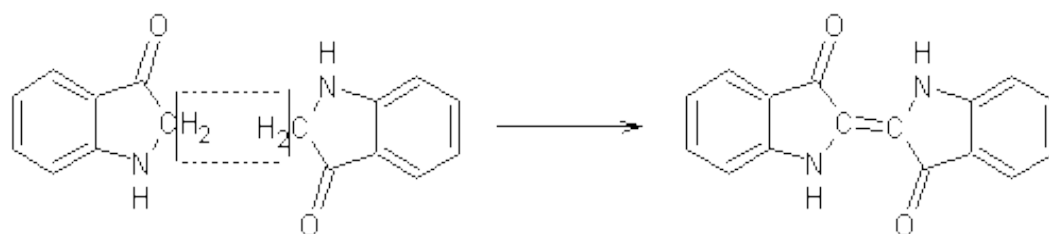
**Figure I.1 :** Structure chimique des colorants azoïques.

**II.3.1.2. Les colorants anthraquinonique :** Ces colorants sont largement reconnus sur le marché, après les colorants azoïques, pour leur importance commerciale : Leur formule générale, dérivée de l'anthracène, révèle que le chromophore est un noyau quinonique auquel des groupes hydroxyle ou amine peuvent se lier (**Figure I.2**) [8].



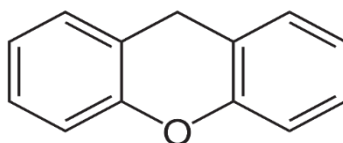
*Figure I.2* : formule chimique de l'anthraquinone.

**II.3.1.3. Les colorants indigoïdes** : Ces colorants sont appelés ainsi en raison de leur dérivation de l'indigo. Les homologues séléniés, soufrés et oxygénés de l'indigo bleu induisent des effets hypsochromes significatifs, ce qui se traduit par une gamme de couleurs allant de l'orange au turquoise (**Figure I.3**) [8].



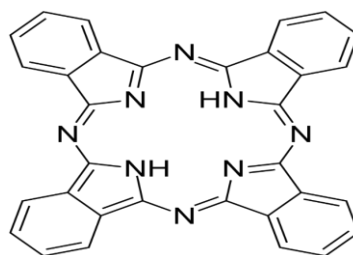
*Figure I.3*: Structure chimique des colorants indigoïdes.

**II.3.1.4. Les colorants xanthène** : Ces colorants sont caractérisés par leur fluorescence intense, avec la fluorescéine étant le composé le plus connu. Bien qu'ils ne soient pas largement utilisés comme teintures, leur capacité à être utilisés comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour les rivières souterraines est bien établie (**Figure I.4**) [8].



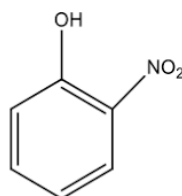
*Figure I.4*: Structure chimique des colorants xanthènes.

**II.3.1.5. Les phthalocyanines** : Ces colorants ont une structure complexe qui repose sur l'atome central de cuivre. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique tel que le cuivre, le nickel, le cobalt, le platine, etc (**Figure I.5**) [8].



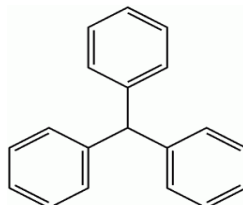
*Figure I-5* Structure chimique des phtalocyanines.

**II.3.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés :** Ces colorants appartiennent à une classe restreinte et relativement ancienne. Malgré cela, ils sont encore utilisés en raison de leur coût très abordable, attribué à la simplicité de leur structure moléculaire. Cette structure se caractérise par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho par rapport à un groupement donneur d'électrons (comme un hydroxyle ou des groupes aminés) (**Figure I.6**) [8].



*Figure I.6* : Structure chimique des colorants nitrés et nitrosés.

**II.3.1.7. Les colorants triphénylméthanes :** Les triphénylméthanes sont des composés dérivés du méthane dans lesquels les atomes d'hydrogène sont substitués par des groupes phényles substitués. Au moins l'un de ces groupes phényles présente un atome d'oxygène ou d'azote en position para par rapport au carbone du méthane. Le triphénylméthane et ses homologues servent de base aux hydrocarbures essentiels à partir desquels une variété de matières colorantes est dérivée (**Figure I.7**) [8].



*Figure I.7* : Structure chimique des colorants triphénylméthanes.

### II.3.2. Classification tinctoriale

Le fabricant de matières colorantes trouve un intérêt dans la classification chimique, tandis que le teinturier préfère une classification basée sur les domaines d'application. Cette approche

fournit au teinturier des informations sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son aptitude à se fixer sur différentes fibres, ainsi que sur la nature de la liaison colorant-substrat, qui peut être ionique, par pont hydrogène, de Van der Waals ou covalente. Ces différentes catégories tinctoriales sont définies par les auxochromes. Il est important de souligner que les colorants ayant un caractère acide ou basique prononcé présentent une affinité particulièrement développée envers les fibres. Par conséquent, nous pouvons distinguer [9] :

- ✚ **Les colorants de cuve** : sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction. La teinture se termine par la réoxydation du colorant sous sa forme insoluble initiale.
- ✚ **Les colorants directs** : sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres.
- ✚ **Les colorants à mordants** : sont des colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
- ✚ **Les colorants réactifs** : ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine
- ✚ **Les colorants développés ou azoïques** : ils sont insolubles, appelés aussi colorants au naphthol .
- ✚ **Les colorants dispersés** : appelés aussi plastosolubles. Sont des pigments ou des colorants solides insolubles dans l'eau qui sont dispersés dans des liquides tels que l'huile, la cire, les plastiques ou les résines. Ils sont utilisés dans de nombreux domaines pour leur capacité à produire des couleurs vives et durables, même dans des conditions difficiles.
- ✚ **Les colorants acides ou anioniques** : très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylate. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amines des fibres textiles.
- ✚ **Les colorants basiques ou cationiques** : c'est la classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton.



### III. La Rhodamine B et sa toxicité

Le composé modèle de cette étude, la Rhodamine B (RhB), est un colorant basique appartenant à la classe des xanthènes [11]. Elle est utilisée dans une variété d'applications, notamment en biologie cellulaire, en chimie, en microscopie, en analyse de l'eau, en géologie et en médecine. Voici quelques exemples de son utilisation [10-12] :

En biologie, la RhB est souvent utilisée pour la coloration de tissus et de cellules vivantes, car elle se lie aux protéines et à l'ADN. Elle est également utilisée dans les techniques de marquage fluorescent pour visualiser les protéines, les acides nucléiques et les membranes cellulaires.

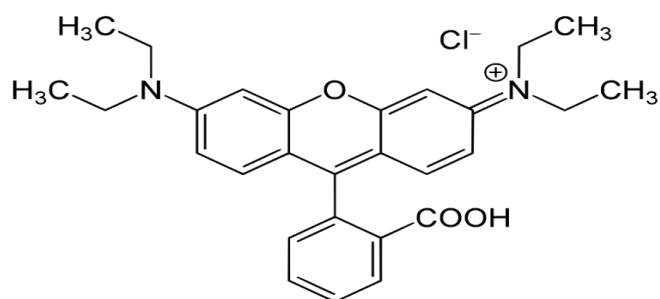
En chimie, elle est utilisée comme indicateur de pH, car sa fluorescence change en fonction du pH de la solution.

En microscopie, elle est souvent utilisée comme colorant fluorescent pour l'imagerie en fluorescence. Elle peut être utilisée pour visualiser les structures cellulaires, telles que les mitochondries, les filaments d'actine et les microtubules.

En analyse de l'eau, la RhB est utilisée pour détecter les fuites d'eau et les infiltrations dans les systèmes de canalisation et les barrages. Elle peut être introduite dans un système d'eau et détectée à l'aide de capteurs fluorescents.

En géologie, elle peut être utilisée pour tracer le mouvement des fluides souterrains dans les formations géologiques. Elle peut être injectée dans un puits et détectée à la surface pour aider à cartographier les écoulements de fluides .

Dans l'industrie textile, la rhodamine B est utilisée comme colorant pour la teinture de tissus synthétiques et naturels, ainsi que pour la fabrication d'encre d'impression (**Figure I.8**).



**Figure I.8** : Structure chimique de la Rhodamine .

Ce colorant présente des dangers en cas d'ingestion, irritant les voies respiratoires et la peau. En cas de contact avec les yeux, la RhB peut causer de graves lésions oculaires, tandis que cette substance présente également un potentiel de génotoxicité, de neurotoxicité et de cancérrogénicité. Des études menées sur des animaux de laboratoire ont révélé que l'exposition à la Rhodamine B peut entraîner des effets néfastes sur la reproduction et favorise la formation des tumeurs, il est nocif aussi pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique. Le **tableau I.2** regroupe les propriétés physiques et chimiques de la Rhb [13].

**Tableau I.2:** Caractéristiques physiques et chimiques de la Rhodamine B [13,14].

Identification du produit	Propriétés physiques et chimiques
<b>Formule chimique :</b> $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$	<b>Aspect :</b> solide
<b>Autre nom (IUPAC) :</b> n-[(carboxyphényl)6-(diéthylamino)-3H-gxanthène-3-ylide] diéthylammonium chloride.	<b>Couleur :</b> vert – brun
<b>Abréviation :</b> RhB	<b>Odeur :</b> inodore
<b>Masse moléculaire :</b> $479.0 \text{ g}\cdot\text{mo}^{-1}$	<b>Solubilité dans l'eau :</b> $50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$
<b>Autres appellations :</b> tetraethylrhodamine, basic violet 10, rhodamine o, rhodamine 610, c. i. pigment violet 1.	<b>Solubilité dans l'éthanol :</b> Parfaitement soluble
	<b>Densité :</b> $0.79 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$
	<b>pka :</b> 3.7
	<b><math>\lambda_{\text{max}}</math> (nm) :</b> 554 nm

## **IV. Traitements des colorants**

Les colorants sont des rejets organiques toxiques qui nécessitent une technique de dépollution adaptée. Il est important de noter que le choix du procédé dépend des propriétés du colorant et des caractéristiques de l'eau à traiter.

En raison de la diversité des compositions des rejets textiles, le traitement de ces derniers nécessite la mise en place d'une chaîne de traitement qui garantit l'élimination progressive des différents polluants.

La première étape de ce processus implique l'élimination des pollutions insolubles à travers des pré-traitements tels que le dégrillage, le dessablage et le déshuilage, ainsi que des traitements physiques ou physico-chimiques permettant une séparation entre les solides et les liquides [9]. Selon Barclay et Buckley (2000) et Kurbus et al. (2002), les techniques de dépollution les plus fréquemment utilisées en deuxième étape dans les industries textiles peuvent être classées en trois catégories distinctes [9] :

### **IV.1. Méthodes microbiologiques**

Les méthodes microbiologiques sont également utilisées pour le traitement de l'eau et se déclinent en différentes approches. Le traitement aérobie fait appel à des microorganismes qui ont besoin d'oxygène pour décomposer les contaminants présents dans l'eau. Par contre, le traitement anaérobie utilise des microorganismes qui peuvent fonctionner en absence d'oxygène. Ces microorganismes sont capables de décomposer les contaminants organiques en produisant du biogaz, principalement du méthane. Les méthodes microbiologiques exploitent le potentiel des microorganismes pour éliminer les polluants de l'eau, contribuant ainsi à sa purification et à son assainissement.

### **IV.2. Méthodes chimiques**

Les méthodes chimiques de traitement de l'eau incluent diverses approches, dont l'oxydation joue un rôle crucial. L'oxydation peut être réalisée en utilisant des agents oxydants tels que l'ozone, l'oxygène, le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), ou l'hypochlorite de sodium ( $NaOCl$ ). Ces agents oxydants réagissent avec les contaminants présents dans l'eau, entraînant leur dégradation ou leur transformation en produits moins nocifs.

### IV.3. Méthodes physico-chimiques

Les méthodes physico-chimiques utilisées pour le traitement de l'eau comprennent plusieurs approches. On peut citer : la coagulation-floculation, la photocatalyse, la filtration sur membrane, l'osmose inverse et l'adsorption. Toutes ces méthodes physico-chimiques contribuent à améliorer la qualité de l'eau en éliminant les impuretés et les polluants présents. Ces différentes technologies de dépollution des effluents sont résumées dans le **tableau I-3** en présentant leurs avantages et leurs inconvénients . Il est important de les comparer pour évaluer leur pertinence et leur efficacité dans le traitement des eaux usées.

**Tableau I.3 :** Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients [7,15]

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
<b>Coagulation/ Floculation</b>	Alun, Chaux, FeCl <sub>3</sub> , Polyélectrolytes	Équipement simple .  Décoloration relativement rapide .  Réduction significative de la DCO.	Formation de boues. Adjonction de produits chimiques nécessaire. Fonctionnement onéreux. Coagulants non réutilisables. Réduction spécifique de la couleur. Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO.
<b>Filtration sur membranes</b>	Osmose inverse, Nanofiltration Microfiltration, Ultrafiltration.	Utilisation simple et rapide . Pas d'addition de produits chimiques . Faible consommation énergétique. Réduction de la couleur . Grands volumes traités.	Investissement important. Sélectif, cher et énergivore. Encrassement rapide des membranes. Pré et post traitements nécessaires. Saturation de la membrane .
<b>Oxydation chimique</b>	Ozone Réactif de Fenton Chloration	Traitement de gros volumes. Diminution nette de la coloration. Décoloration rapide et efficace.	Investissements et coûts de fonctionnements très élevés. Efficacité limitée pour certains colorants.

<b>Réduction chimique</b>	Chlorure d'étain, hydrosulphite	Opération simple. Oxydant puissant. Décoloration efficace des azoïques.	Produits d'oxydation inconnus. Coûts élevés . Formation de sous-produits. Formation d'amines aromatiques. Dégradation incomplète.
<b>Photocatalyse</b>		Efficacité et rapidité . Pas de produit chimique. Peut être incorporé à un système. de traitement déjà existant.	Energétique, si source non solaire.
<b>Procédés biologiques</b>	Aérobie Anaérobie	Fractions biodégradables de la matière organique éliminées. Approprié pour les colorants Insolubles. Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction. Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site.	Ajout de nutriment. Production de boue. Spécifique à certains colorants. Décoloration variable. Besoins énergétiques. importants Produits de dégradation inconnus. .Beaucoup de produits toxiques non dégradés. Nécessite des grands réservoirs d'aération.
<b>Adsorption</b>		Réduction efficace de la couleur. Technologie simple. Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants.	Lent et limité en volume. Sélectif. Formation de boue.

***Partie B :***

***Les phénomènes d'adsorption***

## **II.1.Introduction**

L'eau joue un rôle vital dans la survie des êtres vivants . Pour répondre aux besoins humains et environnementaux, il est essentiel que l'eau soit de bonne qualité. Si la qualité de l'eau est altérée, c'est tout un équilibre qui est menacé. Afin de préserver cette qualité essentielle, plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour éliminer les polluants des milieux aquatiques contaminés, Parmi ces méthodes, on peut citer la précipitation chimique, la filtration membranaire, l'échange ionique, la coagulation et la floculation ainsi que le traitement électrochimique. Par ailleurs, des approches ont été développées pour proposer de nouvelles techniques basées sur des processus d'adsorption, qui sont à la fois moins coûteuses et plus efficaces [16].

## **I.2. Définition**

Le phénomène d'adsorption est un processus physicochimique de surface qui se produit lorsque les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat entrent en contact avec une phase solide, appelée adsorbant. Les interactions entre les molécules de ces deux phases entraînent une fixation des molécules à la surface du solide, formant ainsi une phase adsorbée plus dense [17] .

## **I.3. Types d'adsorption**

L'adsorption implique diverses interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant ; ce qui conduit à la distinction de deux types d'adsorption : la physisorption, qui se réfère à une adsorption physique, et la chimisorption, qui se réfère à une adsorption chimique. Ces différentes formes d'interactions caractérisent le processus d'adsorption [18] .

### **I.3.1. Adsorption physique**

La physisorption, également connue sous le nom d'adsorption physique, est une interaction physique caractérisée par des liaisons molécule-surface de faible énergie, généralement situées entre 0 et 40 kJ/mol. Les molécules chimiques de l'adsorbat se lient à la surface du solide par des liaisons de type Van der Waals et hydrogène. Ce type d'adsorption est réversible, ne présente pas de sites d'adsorption spécifiques et la couche adsorbée peut être composée de plusieurs molécules. Ce processus se produit instantanément, sans nécessiter le franchissement d'une barrière énergétique [18].

### I.3.2. Adsorption chimique

La chimisorption, également appelée adsorption chimique, est une interaction de nature chimique. Les énergies de liaison impliquées sont généralement supérieures à 40 kJ/mol. Des liaisons covalentes se forment entre l'adsorbat et des sites spécifiques de la surface. Ces interactions requièrent donc la présence de groupes fonctionnels à la surface. La couche adsorbée est généralement monomoléculaire. Ce processus est plus lent que la physisorption, il n'est pas réversible et nécessite une énergie d'activation pour se produire [19] .

### I.4. Description du mécanisme d'adsorption

Généralement, le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide, avec rétention du soluté à la surface de l'adsorbant, se déroule en plusieurs étapes distinctes (**Figure I.9**) :

- *Première étape :*

Le transfert de masse externe, également appelé diffusion externe, fait référence au déplacement du soluté (molécules de la phase liquide) de l'intérieur de la solution vers la surface externe des particules [20].

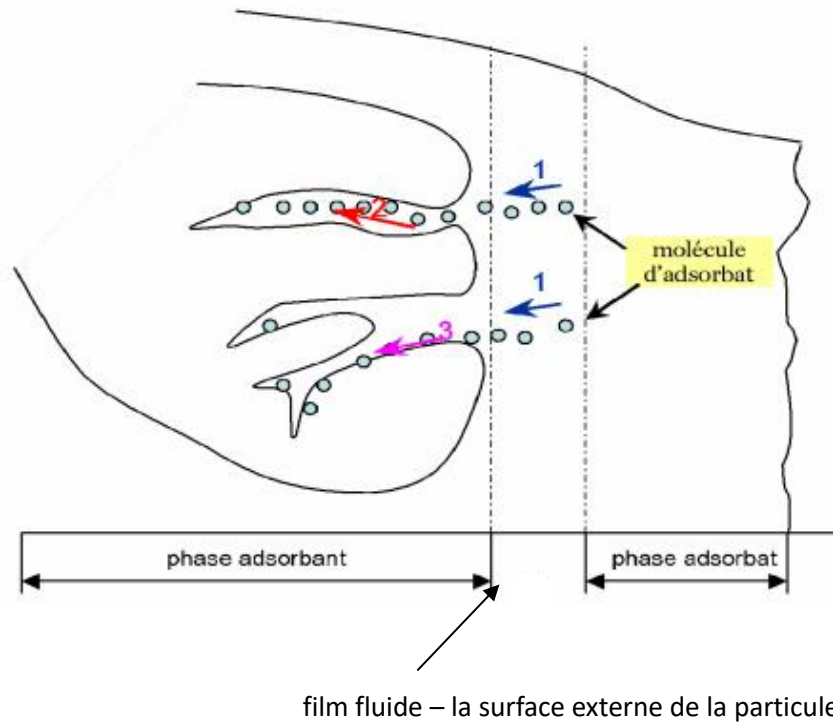
- *Deuxième étape*

Le transfert de masse interne, connu sous le nom de diffusion interne, se produit à l'intérieur des pores remplis de fluide. Pendant ce processus, les molécules se déplacent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores [20].

- *Troisième étape*

Certains adsorbants peuvent également présenter une diffusion de surface, où les molécules adsorbées se déplacent le long des surfaces des pores à l'échelle des grains d'adsorbant [20].





**Figure I.9 :** Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain :

1-diffusion externe, 2-diffusion interne, 3-diffusion de surface .

Pour acquérir une compréhension approfondie des mécanismes régissant l'adsorption, il est essentiel de bien comprendre les interactions impliquées dans ce processus. Ces interactions sont généralement classées en deux catégories : les forces de van der Waals et les forces électrostatiques. Les premières sont étroitement liées à la polarisabilité des molécules, tandis que les forces électrostatiques englobent les interactions entre le champ électrique du solide et les moments dipolaires et quadripolaires des molécules. Les forces de Van der Waals sont les suivantes :

- forces de dispersion de London : dipôle induit – dipôle induit
- forces de Debye : dipôle permanent– dipôle induit
- forces de Keesom : dipôle permanent- dipôle permanent

La surface de ces adsorbants présente une interaction plus prononcée avec les adsorbats polaires que lorsque seules les forces de Van der Waals sont présentes. Les adsorbants dont le mécanisme est entièrement gouverné par les forces de Van der Waals sont considérés comme hydrophobes [17] .

## I.5. Les adsorbants

Dans une perspective générale, tous les solides peuvent être considérés comme des adsorbants, mais seuls ceux qui possèdent une surface spécifique et une porosité importante sont d'intérêt pour réaliser une adsorption significative. Les adsorbants industriels se caractérisent par des surfaces spécifiques dépassant  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , atteignant parfois plusieurs milliers de  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ces adsorbants sont généralement classés en tant que microporeux, avec des tailles de pores inférieures à 2 nm, ou mésoporeux, avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm et macroporeux dont les tailles de pores sont inférieure a 50 nm (selon la classification de l'IUPAC) [21].

### I.5.1. Les types d'adsorbants

Il existe différents types d'adsorbants utilisés dans divers domaines. Voici quelques exemples courants [22] :

#### I.5.1.1. Les adsorbants industriels

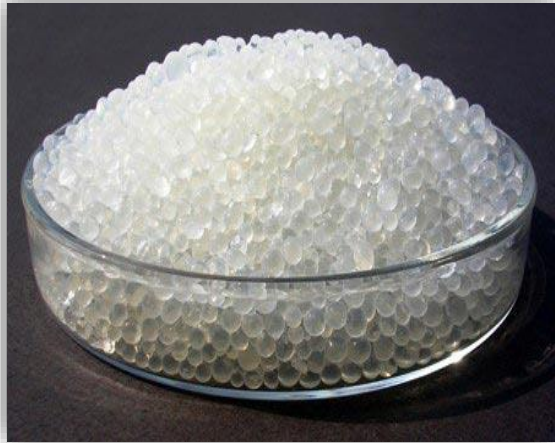
##### A. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont composés de microcristallites empilées avec une orientation aléatoire et sont obtenus à partir de la décomposition thermique de matériaux carbonés suivie d'un processus d'activation. Les matières premières les plus communes sont le bois, le charbon, la noix de coco, etc. L'activation de ces solides poreux peut être réalisée par voie thermique ou par voie chimique. La voie thermique consiste à chauffer le matériau carboné de base en absence d'air à  $400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$  pour éliminer la matière volatile et pour former des petits pores. L'utilisation de la vapeur entre  $800$  et  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  permet de développer la porosité et la surface interne. L'activation par voie chimique est réalisée en utilisant de l'acide phosphorique et du chlorure de zinc par application directe sur la matière première, mais la porosité générée a tendance à être plus large que par voie thermique (**Figure I.10**).



**Figure I.10** : Illustration du charbon actif.

### B. Les gels de Silice



Il s'agit d'une forme synthétique amorphe de l'acide silicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$  qui se présente sous forme de granulés ou de gel. Le gel de silice est utilisé pour adsorber l'humidité dans les environnements sensibles, tels que les emballages alimentaires, les produits pharmaceutiques et l'électronique. Il existe principalement deux types de gels de silice les microporeux, assez hydrophiles et les macroporeux (**Figure I.11**).

**Figure I.11** : Illustration des gels de silice .

### C. Les zéolites

Les zéolites cristallines de formule globale  $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$  représentent le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux avec  $n \geq 1$ . Ce sont des minéraux microporeux qui peuvent adsorber sélectivement certaines substances grâce à leur structure en treillis. Elles sont utilisées dans les procédés de purification de l'eau, de séparation des gaz et de catalyse (**Figure I.12**).



**Figure I.12**: Les zéolites en poudre

### D. Les résines échangeuses d'ions



Ce sont des polymères insolubles qui peuvent adsorber et échanger des ions spécifiques dans les solutions. Les résines échangeuses d'ions sont largement utilisées dans les procédés de déminéralisation de l'eau, de purification des eaux usées et dans les adoucisseurs d'eau (**Figure I.13**).

**Figure I.13** : Illustration des résines échangeuse d'ions.

### E. Les argiles

Les argiles sont des minéraux en couches qui ont la capacité d'adsorber des substances grâce à leurs propriétés chimiques et à leur structure poreuse. Elles sont utilisées dans divers domaines tels que la purification des huiles, le traitement des eaux usées et les procédés de récupération des métaux (Figure I.14).



Figure I.14 : Représentation de différents types d'argile

### F. Les métaux et oxydes métalliques



Certains métaux et oxydes métalliques sont utilisés comme adsorbants pour éliminer les contaminants et les polluants présents dans les gaz et les liquides. Par exemple, l'oxyde de fer est utilisé pour adsorber l'arsenic dans l'eau potable (Figure I.15).

Figure I.15 : Illustration de la poudre d'oxyde de fer .

### G. Les alumines activées

Les alumines activées également connues sous le nom d'alumines absorbantes ou d'alumines poreuses, sont des adsorbants à base d'alumine qui ont été traités pour augmenter leur surface spécifique et leur capacité d'adsorption. L'alumine est un oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) qui possède une haute résistance et une stabilité thermique largement utilisée comme adsorbant, déshydratant et catalyseur dans plusieurs industries (Figure I.16).



Figure I.16: Représentation des alumines activées.

Les caractéristiques de ces adsorbants sont regroupées **dans le tableau I.4.**

**Tableau I.4:** Caractéristiques des principaux adsorbants industriels (Sun et Meunier, 2007)

Adsorbants	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Tailles des pores (nm)	Porosité interne
<b>Charbons actifs</b>	400 à 2500	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
<b>Zéolithes</b>	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
<b>Gels de silice</b>	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
<b>Alumines activées</b>	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

## **I.5.2 Les bioadsorbants**

Les bioadsorbants sont des matériaux naturels ou modifiés dérivés de source biologiques telles que les plantes, les algues, les bactéries, les champignons et les déchets biologiques. Ils sont utilisés pour l'adsorption de polluants dans l'eau et l'air en raison de leur abondance, de leur faible coût, de leur biodégradabilité et de leur capacité à éliminer efficacement les contaminants. Les bioadsorbants peuvent être utilisés pour éliminer une variété de polluants tels que les colorants, les métaux lourds, les huiles, les pesticides et les composés organiques volatils [23].

### **I.5.2.1 Bioadsorbants à base de feuilles d'arbres**

Les bioadsorbants dérivés des feuilles d'arbres ont attiré une attention particulière parmi les différents bioadsorbants testés. Cette popularité est principalement due à leur disponibilité abondante et à leur faible coût ; ce qui en fait des choix attractifs dans de nombreuses régions du monde. Ces bioadsorbants, qu'ils soient sous forme brute ou activée, sont principalement composés de cellulose, d'hémicellulose, de pectines et de lignine. Ils renferment également une variété de groupements fonctionnels, tels que des groupes carboxyle, hydroxyle, carbonyle, amino et nitro, qui jouent un rôle clé en tant que sites de liaison lors du processus d'adsorption. La présence de ces groupes fonctionnels confère aux bioadsorbants dérivés des feuilles d'arbres une efficacité notable dans l'élimination de divers colorants présents dans les solutions aqueuses. Ces bioadsorbants peuvent être classés en trois groupes distincts :

**a. Feuilles brutes (non traitées)**

Les bioadsorbants non traités ont la capacité de capturer les colorants, offrant ainsi une réduction significative des coûts de préparation par rapport au charbon actif et aux bioadsorbants traités, car ils ne nécessitent pas de traitements thermiques ou chimiques. Certains bioadsorbants présentent une capacité d'adsorption élevée, ce qui est attribué à la présence de chaînes macromoléculaires contenant de nombreuses fonctions chimiques hautement réactives [18].

**b. Feuilles traitées**

En effectuant un traitement simple des adsorbants à base de feuilles brutes en utilisant divers réactifs chimiques tels que des acides (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), des bases (NaOH et NaHCO<sub>3</sub>), des oxydants (KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), des sels inorganiques (NaCl, CaCl<sub>2</sub> et MgCl<sub>2</sub>) ainsi que des réactifs organiques (formaldéhyde, glutamate monosodique et surfactant anionique), il est possible d'améliorer considérablement leur capacité d'adsorption et leur efficacité dans l'élimination des colorants. Cependant, il est essentiel de mener une étude approfondie des coûts associés au processus de modification afin de minimiser les dépenses engagées [18].

**c. Feuilles carbonées (charbon actif)**

Le charbon actif peut être dérivé de diverses parties de matières végétales telles que les racines, les tiges, les feuilles, les fruits, etc. Il s'agit d'une substance extrêmement polyvalente, offrant de nombreuses utilisations et applications. Les propriétés du charbon actif peuvent varier selon les précurseurs et les méthodes d'activation utilisées, qu'elles soient d'ordre physique ou chimique. Il peut être préparé soit directement à partir d'une seule source (par exemple, charbon actif à base de feuilles), soit en combinant la source avec des agents d'activation tels que HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, ZnCl<sub>2</sub> [18].

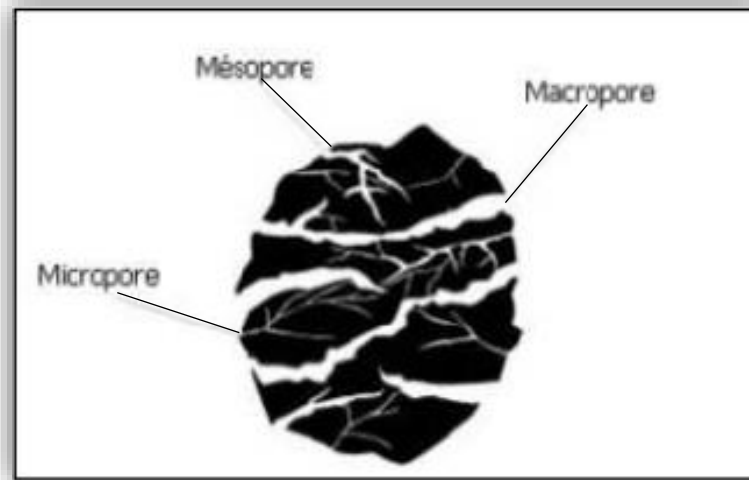
## I.6 Les propriétés des adsorbants

Les adsorbants présentent différentes propriétés qui les rendent adaptés à l'adsorption de substances. Les propriétés les plus importantes sont la porosité et la surface spécifique.

### I.6.1 La porosité

La porosité d'un solide poreux peut être définie par le volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts de ce solide. Un pore ouvert est un pore qui est accessible au fluide car son accès se trouve à la surface du grain. La classification des pores proposée par Dubinin (1979) est adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) Trois catégories de pores ont été définies (**Figure I.17**) :

- ✚ Les micropores, dont le diamètre est inférieur à 2 nm.
- ✚ Les mésopores, qui ont un diamètre compris entre 2 et 50 nm.
- ✚ Les macropores, dont le diamètre est supérieur à 50 nm.

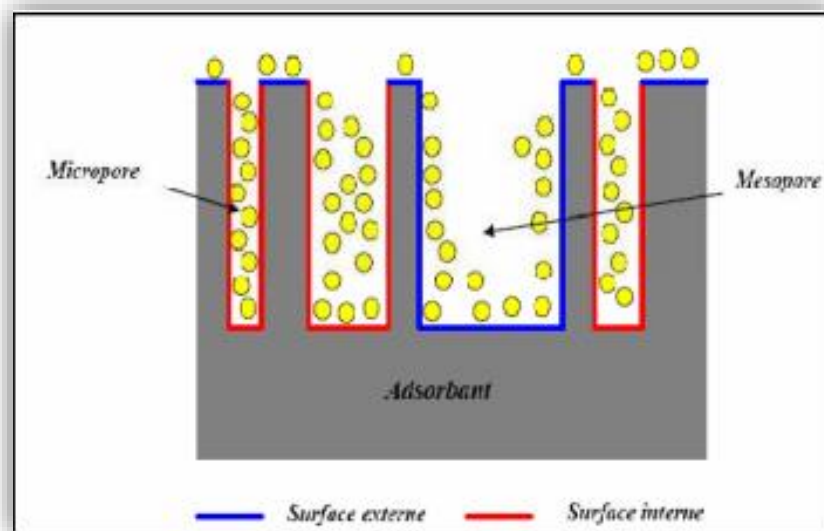


**Figure I.17:** Représentation schématique des différents types de pores.

Chaque type de pore joue un rôle spécifique dans le processus d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'atteindre la surface interne de l'adsorbant, tandis que les mésopores facilitent le transport du fluide. Les micropores sont les sites principaux d'adsorption et jouent un rôle crucial dans la capacité d'adsorption de l'adsorbant. En fait, les micropores représentent la grande majorité de la surface disponible pour l'adsorption [24].

### I.6.2 La surface spécifique

La surface spécifique, exprimée en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , représente la surface totale accessible aux molécules par unité de masse d'adsorbant. Elle inclut la totalité de la surface des particules de l'adsorbant, y compris la porosité ouverte, dans le calcul de la surface spécifique. Cela englobe à la fois la surface externe et la surface interne de l'adsorbant, résultant de la contribution de tous les pores constituant la structure granulaire de l'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (**Figure I.18**).



**Figure I.18:** Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

La surface interne se réfère à la surface des parois des micropores, qui représente la partie microporeuse. En revanche, la surface externe englobe les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe réside dans la valeur de l'énergie d'adsorption, qui peut être jusqu'à deux fois plus élevée sur les parois des micropores que sur la surface externe. Cette différence s'explique par la présence de deux parois opposées rapprochées dans les micropores, créant une double interaction pour une molécule adsorbée [25].



## I.7 Facteurs influençant le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de l'adsorption d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants

### I.7.1 L'effet de la nature de l'adsorbant

L'adsorption en phase liquide est généralement réalisée en mélangeant l'adsorbant sous forme pulvérulente avec la solution, suivi d'une séparation par filtration. Les adsorbants utilisés en milieu liquide agissent principalement par leur surface externe. Certains adsorbants présentent une action spécifique qui dépend de la polarité de leur surface externe, avec une affinité pour l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont souvent considérés comme "hydrophiles", tandis que les adsorbants non polaires sont généralement qualifiés d'"hydrophobes". Les adsorbants polymériques et carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui présentent une affinité plus faible pour l'eau [26].

### I.7.2 L'effet de la nature de l'adsorbat

Toutes les substances ne présentent pas la même capacité d'adsorption. Selon la règle de Lundelinus, une substance est plus facilement adsorbée lorsque sa solubilité dans le solvant est plus faible [27]. La rétention d'un adsorbat dépend de plusieurs facteurs, notamment :

- ✚ L'énergie de liaison de la substance à adsorber.
- ✚ La structure et la taille des molécules ; les molécules de poids moléculaire élevé ont une diffusion réduite, ce qui limite leur fixation en tant qu'adsorbat.
- ✚ La solubilité de la substance ; une faible solubilité favorise une meilleure adsorption.
- ✚ La concentration de la substance [28] .

### I.7.3 Effet de la concentration

L'adsorption augmente en fonction de l'augmentation de la concentration de la substance. Cependant, cette augmentation n'est pas linéaire par rapport à la concentration de la même substance [28].

### I.7.4 Effet du pH

Le pH joue un rôle essentiel dans le processus d'adsorption car il influence directement la charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son impact sur la rétention des contaminants est souvent étudié. En général, un pH bas favorise l'adsorption des anions, tandis qu'un environnement alcalin favorise celle des cations. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles [29].

### I.7.5 Effet de la température

La rétention des adsorbats dépend de plusieurs processus qui se produisent à l'interface solide-liquide. Ces processus peuvent être classés en tant qu'exothermiques, endothermiques ou athermiques, et leur occurrence est conditionnée par la température. L'augmentation de la température favorise généralement les processus de chimisorption, tandis que la diminution de la température favorise l'adsorption physique [30].

## I.8 Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations de la quantité d'adsorbat (exprimée en masse, volume ou mole) adsorbée par unité de poids d'adsorbant, en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse), à une température spécifique. Ces courbes sont exprimées sous forme d'équations mathématiques non cinétiques. Elles ont plusieurs utilisations, notamment pour évaluer le degré de couverture de la surface du support par le substrat, identifier le type d'adsorption qui se produit et choisir l'adsorbant le plus approprié pour la rétention de l'adsorbat [30].

Plusieurs chercheurs ont développé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la concentration à laquelle cela se produit ( $C_e$ ).

On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante (eq 1) [31] :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})}{1000 m} V \quad (1)$$

Avec :

V : Volume de la solution (mL) ;

m : Masse d'adsorbant (g) ;

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;

$C_{\text{eq}}$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) [32].

### **I.8.1 Classification des isothermes d'adsorption**

De nombreux chercheurs ont développé de nombreux modèles d'isothermes d'adsorption, et ces isothermes ont été classées selon leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1940, d'où le nom de classification BET. Par la suite, Gilles et ses collègues ont également proposé une classification des isothermes d'adsorption en 1960. Initialement, la plupart de ces isothermes ont été proposées pour décrire les phénomènes en phase gazeuse, mais elles ont ensuite été adaptées pour tenir compte des phénomènes en phase liquide.

#### **I.8.1.1 La Classification des isothermes selon Brunauer, Emmett et Teller (BET)**

La classification des isothermes selon Brunauer, Emmett et Teller (BET) est largement utilisée pour décrire les phénomènes d'adsorption sur les surfaces solides. Ces isothermes décrivent la relation entre la quantité d'adsorbant (gaz ou liquide) adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la pression ou la concentration à laquelle l'adsorption a lieu ( $P$  ou  $C$ ). La classification BET permet de catégoriser les isothermes en différents types représentées sur **la figure I.19** ce qui facilite leur interprétation et fournit des informations sur la nature de l'adsorption et les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouches et interactions entre molécules adsorbées ou non [29,33].

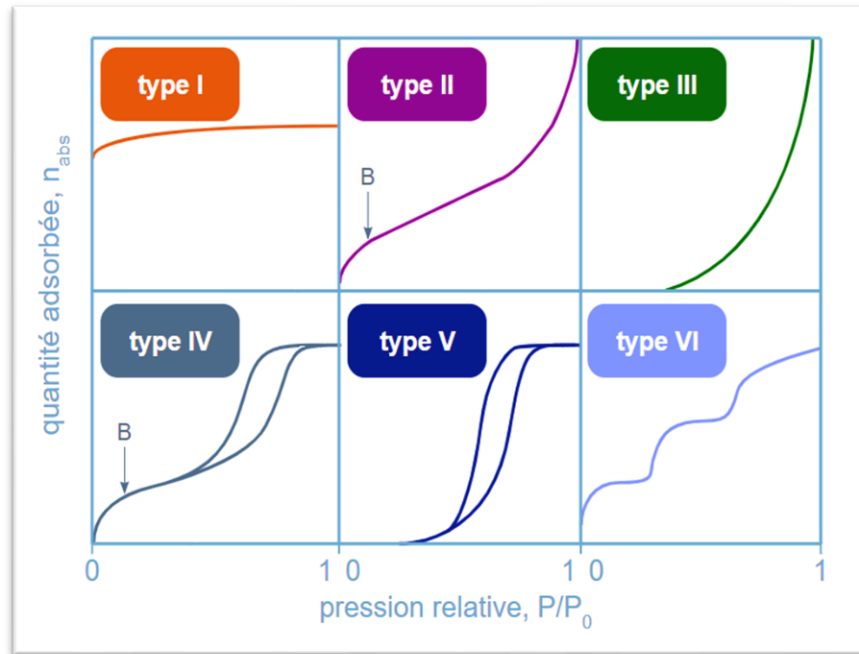
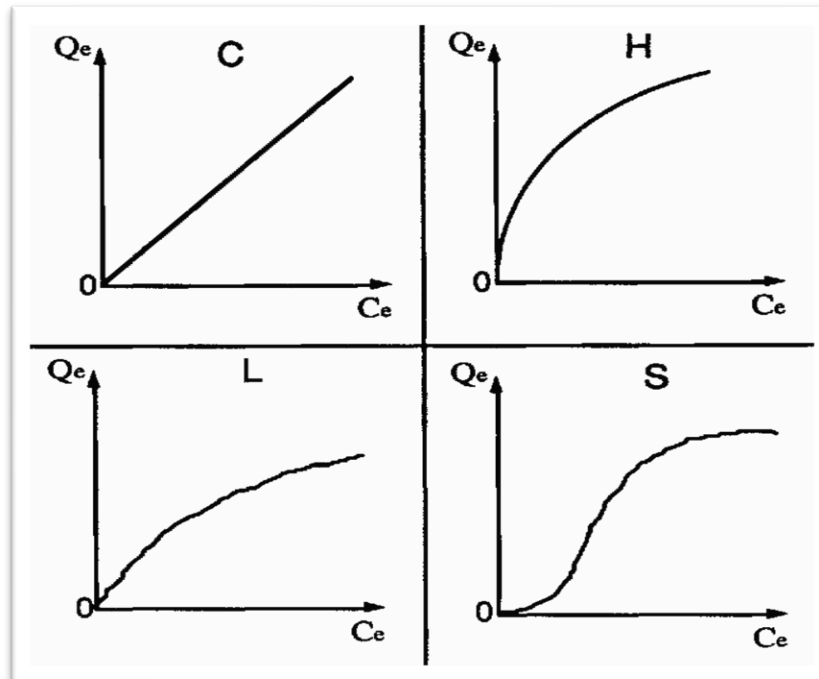


Figure I.19 : Classification des isothermes selon Brunauer et al. (1940)

- ✚ **L'isotherme de type I** est principalement rencontré dans le cas d'adsorbants essentiellement microporeux. L'adsorption se produit en formant une seule couche de molécules (monomoléculaire) et atteint un point de saturation où le taux d'adsorption devient constant. On considère que les sites d'adsorption sont équivalents dans ce cas.
- ✚ **L'isotherme de type II** est souvent rencontré dans le cas d'une adsorption sur un solide non poreux ou macroporeux. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à une condensation capillaire.
- ✚ **L'isotherme de type III** est aussi obtenu avec des adsorbants non poreux ou macroporeux. Ce type d'isotherme correspond à un cas où l'adsorption est très peu énergétique. L'adsorption se fait par couche jusqu'à la condensation capillaire.
- ✚ **Les isothermes de type IV et V** correspondent à des solides possédant des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å (mésopores). L'existence d'hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.
- ✚ **Les isothermes de type VI** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène [29,33].

### I.8.1.2 La Classification des isothermes selon Gilles et coll

En 1960-1974 Gilles et coll ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). Elles sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées. Ces classes sont représentées sur **la Figure I.20 [31,34]**.



**Figure I.20** : Les quatre principaux types d'isothermes d'adsorption d'après Gilles et coll.

#### A. Les isothermes de type C

Les isothermes de type C, appelées aussi isothermes de "partition constante", sont représentées par une ligne droite passant par zéro. Cela signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et la concentration adsorbée ( $Q_e/C_e$ ) est constant, indépendamment de la concentration. Ce rapport est connu sous le nom de coefficient de distribution  $k_d$ . Ces isothermes sont généralement observées pour des molécules flexibles qui peuvent pénétrer profondément dans les pores de l'adsorbant. La linéarité de ces isothermes suggère que le nombre de sites d'adsorption libres reste constant, ce qui implique que les molécules de soluté sont capables de modifier la structure du substrat en ouvrant des pores qui étaient précédemment fermés par le solvant [32,33,35].

**B. Les isothermes de type L :**

La forme "L" est généralement observée à des faibles concentrations de soluté dans l'eau. Les isothermes de classe L présentent une courbe concave, ce qui suggère une saturation progressive de l'adsorbant. Plus la concentration du soluté augmente, plus le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et la concentration adsorbée diminue, indiquant une diminution des sites d'adsorption libres de l'adsorbant pendant le processus d'adsorption. Lorsque la concentration du soluté tend vers zéro, la pente de l'isotherme reste constante [33,34,35].

**C. Les isothermes de type H :**

Les isothermes de type H sont considérées comme des cas particuliers des isothermes de type L. Elles se distinguent des autres en raison de l'affinité exceptionnellement élevée du soluté pour le solide. Cela se manifeste par une pente initiale très élevée de l'isotherme, ce qui indique une quantité significative d'adsorption même à des concentrations pratiquement nulles de soluté dans la solution [33,34,35].

**D. Les isothermes de type S :**

Les isothermes de type S se caractérisent par une courbe sigmoïdale avec une concavité tournée vers le haut. Elles présentent un point d'inflexion qui révèle la présence d'au moins deux mécanismes d'adsorption opposés. Ce phénomène favorise l'adsorption verticale des molécules de soluté, notamment celles possédant un seul groupe fonctionnel ou celles qui sont en forte compétition d'adsorption avec le solvant [32,34,35].

Les résultats obtenus à partir du type d'isotherme permettent de faire des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, notamment les éléments suivants :

- ✚ La configuration de l'isotherme ;
- ✚ La présence de paliers sur les isothermes ;
- ✚ Le type d'adsorption (monocouche ou multicouche) ;
- ✚ L'orientation des molécules adsorbées.

## I.8.2 Modélisations des isothermes d'adsorption

Les modèles d'adsorption les plus utilisés sont: les modèles de Langmuir, de Freundlich, de Temkin et de Dubinin-Radushkevich (D-R). Cette modélisation permet de donner quelques informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interactions le mécanisme d'adsorption, l'adsorption en mono ou multi couches, les sites d'adsorption..., le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques) [36]. Les principaux modèles utilisés sont :

### I.8.2.1 Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir décrit correctement l'équilibre adsorbant/adsorbat, lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergétiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site. De plus, il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées à la surface . La réaction est réversible [17,19].

La forme non linéaire de l'isotherme d'adsorption de Langmuir est donnée par l'équation suivante (eq 2) [34] :

$$q_e = \frac{Q_{\max} b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2)$$

$Q_e$  : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par gramme de solide ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

$C_e$  : Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$Q_{\max}$  : Capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

$B$  : Constante cinétique de Langmuir ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ).

La linéarisation de cette équation conduit à la relation suivante (eq 3) [28] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (3)$$

### I.8.2.2 Le modèle de Freundlich (1926)

Le modèle de Freundlich est une loi purement empirique, il est largement utilisé pour décrire les données d'adsorption sur une surface d'adsorbant hétérogène. Dans ce cas les sites ne sont pas énergétiquement équivalents et l'adsorption se fait sur plusieurs couches au niveau du solide [21,32]. Le modèle de Freundlich est décrit par l'équation suivante (eq 4) :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

avec :

$q_e$  : Quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$C_e$  : Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$K_F$  : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption ;

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

La relation de Freundlich linéarisée, s'écrit comme suit (eq 5) [28] :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

### I.8.2.3 Le modèle de Temkin

Le modèle de Temkin est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène. Ce modèle suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement  $\theta$ , Plusieurs auteurs proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant  $q_e$  ou  $\theta$  en fonction de  $\ln C_e$  [13,19] .L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante (eq 6) [34]:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (K_T \cdot C_e) \quad (6)$$

avec :

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

$C_e$  : Concentration du colorant à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$R$  : La constante universelle des gaz parfaits ( $\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),

$T$  : Température absolue (K),

$K_T$  : Constante de Temkin ( $\text{L.mg}^{-2}$ ).



### I.8.2.4 Le modèle de Dubinin et radushkevich (1947)

Dubinin et Radushkevich ont proposé une relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques sur les charbons actifs [Dubinin et Radushkevich., 1947]. Ce modèle est basé sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel d'adsorption. Ce potentiel représente le changement d'énergie libre entre la phase d'adsorbat et la phase adsorbée. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation suivante (eq 7) [37] :

$$\ln q_e = \ln q_m - k_{D-B} \varepsilon^2 \quad (7)$$

$q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_m$  : Capacité maximum d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$k_{D-B}$  : Constante liée à l'énergie libre moyenne de l'adsorption ( $\text{mg}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$ ).

$\varepsilon$  (potentiel de Polanyi) :  $RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$

$C_e$  : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$R$  : Constante des gaz parfaits.

$T$  : Température en degrés Kelvin.

## I.9 La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat (le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant ). Cette étude permet d'avoir des informations sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de plusieurs facteurs, en particulier la nature de l'adsorbant et l'adsorbat .Il a été montré que la réaction d'adsorption est relativement rapide sur un solide poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente .Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et la nature des interactions à l'interface solide-liquide. Trois modèles cinétiques ont été étudiés et peuvent être exprimés comme suit [38] :

### I.9.1 Le modèle du pseudo-premier ordre (Lagergreen, 1898)

Ce modèle cinétique suppose que la vitesse d'adsorption à un instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant  $t$ . La loi de vitesse s'écrit comme suit (eq 8) [39] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

avec:

$q_t$ : Quantité adsorbée à l'instant  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;

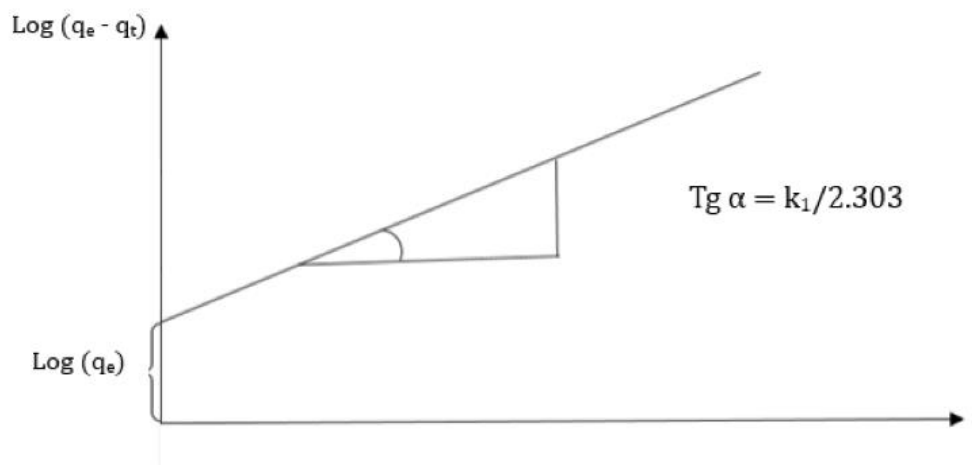
$q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;

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

Après intégration, l'équation 6 devient (eq 9) :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (9)$$

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$  (**Figure I.21**) donne une droite de pente égale à  $\frac{k_1}{2,303}$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\log q_e$  [11].



**Figure I.21** : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre.

### I.9.2 Le modèle cinétique du pseudo-second ordre (Ho et McKay 1999)

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible. Ce modèle est exprimé selon l'équation suivante (eq 10) :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{e2} - q_t)^2 \quad (10)$$

Avec:

$q_t$ : quantité adsorbée à l'instant  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;

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

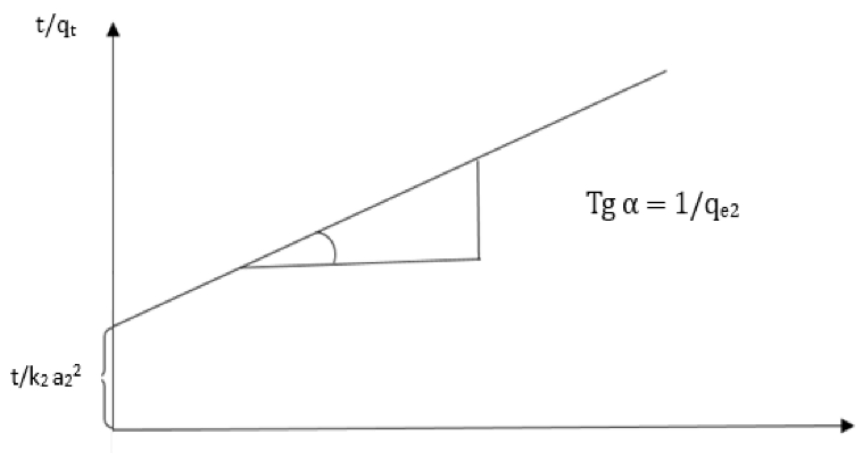
$k_2$ : constante de vitesse de premier ordre ( $\text{g.mg.min}^{-1}$ )

L'intégration de cette équation (eq 11) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (11)$$

Le trace  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps  $t$  donnera une droite de pente égale à  $\frac{1}{q_{e2}}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\frac{1}{k_2 q_{e2}^2}$ .

ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente  $k_2$  et la capacité et la capacité d'adsorption du matériau a la saturation  $q_{e2}$ ,  $k_2$  et  $q_{e2}$  sont déduits de la droite  $t/q_t = f(t)$  (**Figure I-22**) [28] .



**Figure I.22** : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre .

### I.9.3 Le modèle de diffusion intra-particulaire

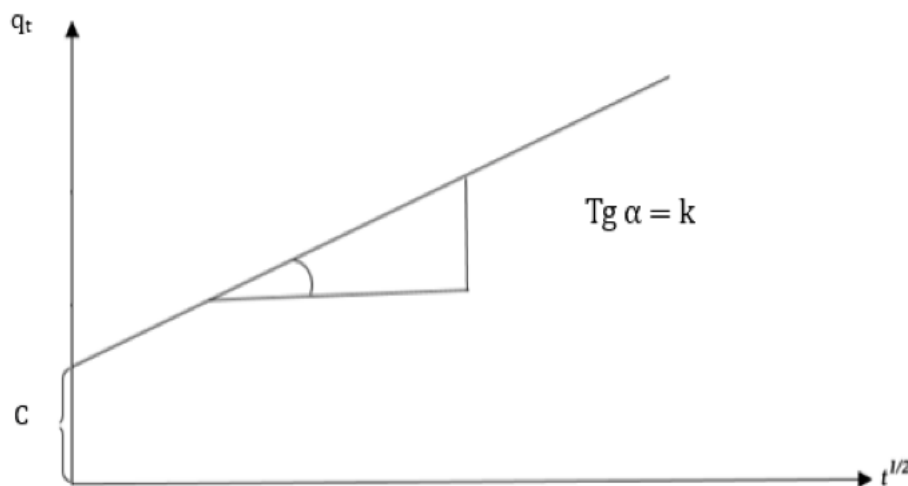
Le modèle de diffusion intra-particulaire ou le modèle de Weber et Morris suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption, il est déterminé en utilisant l'équation suivante (eq 12) [26] :

$$q_t = k_{int}t^{1/2} + C \quad (12)$$

$k_{int}$  : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire. (  $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$  )

C : Constante.

Les valeurs de  $k_{int}$  et de la constante C peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe de  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  ( **Figure I-23**).



**Figure I.23 :** Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intraparticulaire .

### I.10 Les paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption

La caractérisation des adsorbants à l'aide des isothermes d'adsorption est une approche couramment utilisée. Cependant, cette caractérisation est incomplète sans prendre en compte les informations sur l'énergie impliquée dans le processus. Dans les procédés industriels d'adsorption, les variations de température sont souvent importantes et peuvent être l'un des

principaux facteurs contribuant à la dégradation des performances de l'adsorbant. Ainsi, il est très important de prendre en compte les effets de la température lors de la caractérisation et de l'utilisation des adsorbants afin de comprendre et de maîtriser pleinement leur comportement [26].

De façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final :

$$(\Delta G) = \text{enthalpie libre de l'état final} - \text{enthalpie libre de l'état initial} .$$

L'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) est une grandeur thermodynamique qui représente la disponibilité d'énergie d'un système pour effectuer un travail à température et pression constantes. Elle est essentielle pour prédire la spontanéité d'une réaction chimique ou d'un processus physique.  $\Delta G$  est liée à l'enthalpie ( $\Delta H$ ) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique ( $\Delta S$ ) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. et à l'entropie ( $\Delta S$ ) du système par l'équation (eq 13) de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (13)$$

où T est la température absolue en kelvins. Si  $\Delta G$  est négatif, la réaction est spontanée dans les conditions données. Si  $\Delta G$  est positif, la réaction nécessite un apport d'énergie extérieure pour se produire.

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. En règle générale, la variation d'énergie libre pour la physisorption est comprise entre -20 et 0 kJmol<sup>-1</sup> cependant, celle de la chimisorption est comprise dans une gamme de -400 à -80 kJ.mol<sup>-1</sup> [40].

**Le coefficient de distribution  $k_d$  :** Le coefficient de distribution ( $k_d$ ) est une relation spécifique dérivée de l'équation de Langmuir et est généralement utilisé pour des faibles concentrations d'espèces adsorbées. Il est défini comme le rapport entre la quantité adsorbée par gramme de solide et la quantité restante de soluté en solution par volume de solution. Le coefficient de distribution permet de caractériser l'affinité du soluté pour l'adsorbant et peut être exprimé par l'équation suivante (eq 14) [41].

$$k_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq} m 1000} \quad (14)$$

$k_d$  : Coefficient de distribution ( $L.g^{-1}$ ).

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat ( $mg.L^{-1}$ ).

$C_{eq}$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat ( $mg.L^{-1}$ ).

$V$  : Volume de l'adsorbat (mL).

$m$  : Masse de l'adsorbat. (g).

La relation thermodynamique  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  associée à la relation de Vant Hoff :

$$\Delta G = -RT. \ln k_d \quad (15)$$

Nous permet d'aboutir à l'équation d Eyring :

$$\ln k_d \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (16).$$

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

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

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

$R$  : Constante des gaz parfaits ( $J.mole^{-1}. K$ ).

$T$  : Température (K).

Le tracé de la droite  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente [11]

## *Références :*

- [1] B.Benalioua , contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photocatalyse, 2015. Thèse de doctorat, université de Mostaganem.
- [2] Z.Marzougui, Elaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption, Thèse de doctorat en chimie, 2016. Thèse de doctorat, université Claude Bernard, Lyon, France.
- [3] N.Oubagha, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, 2011. Thèse de doctorat en sciences, université mouloud Mammeri Tizi Ouzou, Algérie.
- [4] I.Bousnoubra, Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO,2017. Thèse de doctorat, université de Constantine 1, Algérie.
- [5] H.Karlsson. [et al.], Persistent Chlorinated Pesticides in Air, Water, and Precipitation from the Lake Malawi Area, Southern Africa, J. Environ. Sci. 34 (2000), 4490– 4495.
- [6] M, Saquib Muneer M, Dyes and Pigments, 56(1) (2003) 37- 49
- [7] N.Bouanimba, Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO. 2014. Thèse de doctorat en sciences, université de Constantine 1, Algérie.
- [8] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, 2008. Thèse de doctorat, université Paris-Est, France.
- [9] F.Harrlekas, Couplage des Procédés Membranaires aux Techniques Physicochimiques ou Biologiques pour le Traitement des Rejets Liquides de l'Industrie de Textile,2008, Thèse de doctorat, Institut National de polytechnique de Lorraine, Nancy, France.
- [10] S.D. Richardson, C.S. Wilson, K.A. Rusch, Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system, Ground Water 42 (2004) 678-688.

- [11] S. Merouani, Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses : Effets des ions hydrogencarbonates et carbonates et des matrices complexes, 2010. Mémoire de magister, université de Annaba, Algérie.
- [12] <https://www.atamanchemicals.com/rhodamine-b>
- [13] Fiche de sécurité de la Rhodamine B selon 1907/CE, article 21,
- [14] X. Xuea, K. Hannab, N. Denga, Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, iii) oxide, journal of hazardous materials 166 (2009) 407-414.
- [15] G. Soumahoro, élimination des acides humiques présents dans l'eau par adsorption et/ou photocatalyse, 2019. Thèse de doctorat. École Doctorale Chimie-Mécanique Matériaux - Physique (C2MP), Université de Lorraine , France.
- [16] M.Kajeiou, Épuration des eaux de ruissellement par du bio-adsorbant , 2021. Thèse de doctorat, , université le Havre, France.
- [17] A.Thesisorsikowsky, Propriétés d'adsorption de différents substrats microporeux à la séparation de gaz modélisation, caractérisation et méthodologie de sélection , 2019. Thèse de doctorat, université de Pau et des pays de l'Adour.
- [18] N.Berkane, Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse, 2019. Thèse de doctorat, , université de Tizi Ouzou, Algérie.
- [19] Zhang, Z, Zhou, C, Wu, X, Lei, L, Zhang, Q, Wu, J. Chemisorption-enhanced adsorption capacity of biochar through additional chemical activation for aqueous heavy metals removal. Chemical Engineering Journal, 348(2018), 149-158.
- [20] E. A Kouadri Boudjelthia et F.Salhi, Développement de Modèle de transfert de matière avec deux constantes de temps, 2008. Projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger .
- [21] M.Bennadjah, Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift, 2007. L'institut national polytechnique de Toulouse.
- [22] Ali I Asim, M Khan, T.A. Low-cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. Journal of Environmental Management, 113(2012)170-183.
- [23] Pierre-Marie Bardot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, PUF,2007. Franche comté.



- [24] F.Benamraoui. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture,2014. Mémoire de magister, universite de Setif 1
- [25] T.Chouchane, Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques, 2019. Thèse de doctorat , université de Annaba.
- [26] A.Belayachi , Elimination D'un Colorant Anionique Par Adsorption, Électrocoagulation, Fenton, 2016 .Thèse de doctorat, université de Mostaganem, Algérie.
- [27] Edeline F, L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux. 1998, Ed. Cebedoc, sprl.
- [28] A.Temmar, Synthèse d'un support polypyrrole intercalé dans la bentonite. applications à l'élimination des métaux lourds ( $Cr_6^+$ ,  $Pb_2^+$ ,  $Zn_2^+$ ,  $Cd_2^+$  ), 2016. Thèse de doctorat , université de Boumerdes.
- [29] Y.Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, 2016. Thèse de doctorat , université de Nice-Sophia Antipolis.
- [30] Ramesh A, Lee D.J, Wong J.W, Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbent. J. Coll. Int. Sci. 2005, 291, 588-592.
- [31] K.Bellir, Caractérisation et étude de la rétention des polluants organiques et inorganiques par des argiles locales : application dans l'imperméabilisation des c.e.t , 2013. Thèse de doctorat université de Constantine 3.
- [32] Z.Bahnes, Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif, 2018. Thèse de doctorat, université de Mostaganem, Algérie.
- [33] B. Meroufel, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes, 2015. Thèse de doctorat université de Lorraine.
- [34] F.Almardini ,Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles2008. Thèse de doctorat, université de Poitiers.
- [35] Errais emna, Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques, 2011. Thèse de doctorat, université de Strasbourg. France.
- [36] A. Reffas, Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, 2010. Thèse de doctorat, Université de Constantine.

- [37] I.Bousnoubra, Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO, 2017. Thèse de doctorat, Université de Constantine ,Algérie.
- [38] F.Bouazza, Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose,2019. Thèse de doctorat, université de Tlemcen. Algérie.
- [39] Z.Merzougui, Elaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption,2016. Thèse de doctorat ,université de Sfax x université Claude Bernard Lyon 1, France, Tunisie.
- [40] N. Abidi, Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers-Influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants, 2015. Thèse de doctorat, Bezert.
- [41] Emmanuel Tertre, Adsorption de  $Cs^+$  ,  $Ni^{2+}$  et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, 2005. Thèse de doctorat, université de Toulouse, France.

*Chapitre II :*

*Méthodes d'analyse et procédures  
expérimentales.*

*Partie A :*

*Préparation et caractérisation de l'adsorbat et  
l'adsorbant utilisés.*

Le présent chapitre porte sur la valorisation d'un déchet agricole en vue de l'utiliser comme bioadsorbant pour le traitement des eaux chargées en RhB par la technique d'adsorption. Il s'agit des feuilles de nêfles traitées chimiquement pour éliminer le polluant : la rhodamine B. Toutefois l'étude de leurs propriétés physicochimique et structurale est plus que nécessaire pour nous permettre de se prononcer sur son utilisation en qualité de bioadsorbant .

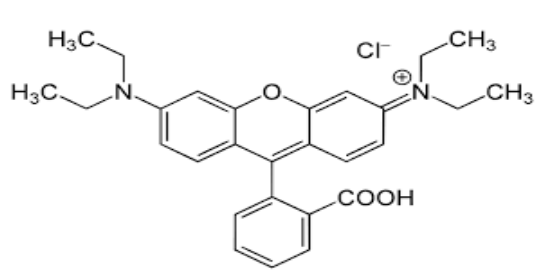

## II.1. Mode opératoire de préparation de l'adsorbat

Dans le but du lancement des tests d'adsorption sur les feuilles de nêfles traitées. On a utilisé le polluant organique : la rhodamine B (RhB).

### II.1.1. Principales caractéristiques de la rhodamine B

La rhodamine B est un composé organique et un colorant basique appartenant à la famille des Xanthène. Elle se présente sous forme de cristaux d'un vert sombre [1]. Les principales caractéristiques de ce colorant sont rapportées dans le **tableau II.1**

**Tableau II.1** : Les principales caractéristiques de la rhodamine B.

Nom chimique	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Formule chimique	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$
Nature chimique	Colorant cationique
Masse molaire	$479,02 \text{ g.mol}^{-1}$
Longueur d'onde maximale	554 nm
Structure chimique	
Apparence	

### II.1.2. Préparation des solutions étalon de l'adsorbat

La solution mère de la rhodamine B représentée dans la **figure II.1** a été préparée par dissolution de 0.25 g de sa poudre dans 500 mL d'eau distillée pour obtenir une solution d'une concentration de  $C = 500 \text{ mg.L}^{-1}$ .



**Figure II.1 :** La solution mère de la

Des solutions filles à différentes concentrations représentées dans la **figure II.2** ont été obtenues par des dilutions successives de cette solution mère en utilisant la loi de dilution :

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

avec :

$C_1$  : Concentration de la solution mère ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$C_2$  : Concentration de la solution fille ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$V_1$  : Volume de la solution mère a prélevé (L) .

$V_2$  : Volume de la solution fille(L).



**Figure II.2 :** Les solutions filles de la rhodamine B .

Les concentrations exactes des solutions ont été déterminées par spectrophotomètre d'absorption UV visible, c'est la méthode la plus facile quand on n'a qu'un composé à doser. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert [2], cette loi est vérifiée pour le domaine d'absorbance allant de 0 à 1 dans notre cas. Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage on exploite sa concentration. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées. Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est représenté dans la **figure II.3**.



**Figure II.3** :Le spectrophotomètre utilisé de type Shimadzu modèle UV1240.

Grâce à la réalisation des spectres d'absorption UV-visible du colorant en solution aqueuse, nous avons identifié la longueur d'onde idéale pour effectuer le dosage et suivre l'évolution de la concentration pendant l'absorption. Cette longueur d'onde optimale correspond à la longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}$  pour laquelle la substance présente un maximum d'adsorption. La longueur d'onde maximale de la rhodamine B est égale à **554 nm**. Les figures II 4 et II 5 suivantes représentent le spectre uv visible et la courbe d'étalonnage de ce colorant.

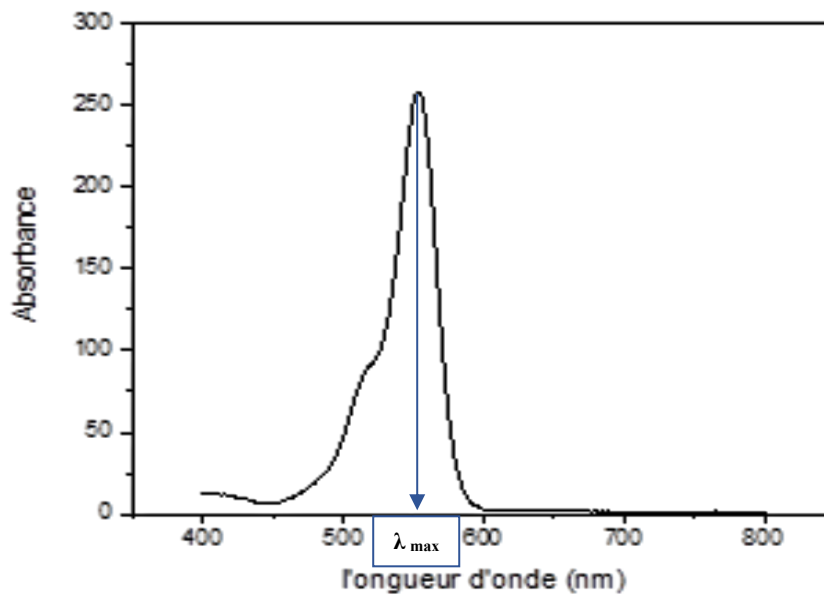


Figure II.4 : Spectre visible du colorant RhB( $\lambda = f(\lambda)$ ).

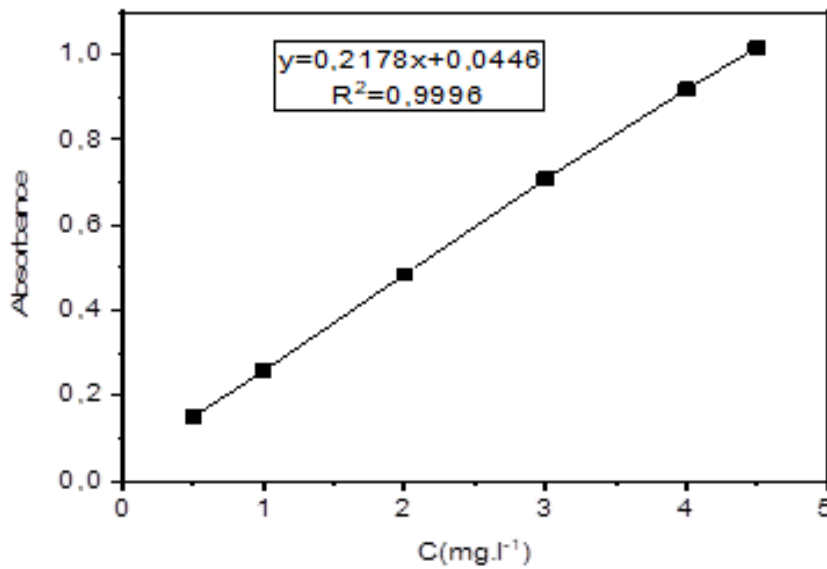


Figure II.5: Courbe d'étalonnage de la rhodamine B à pH=4,7



## II.2. Présentation et préparation de l'adsorbant

Cette partie a pour but de présenter le bioadsorbant extrait à partir des résidus de l'agriculture, il s'agit des feuilles de néflier. Ces feuilles ont été récoltées dans la région de Bejaia.

### II.2.1. Présentation du néflier

Le néflier est un arbre fruitier qui est classé dans la famille des rosacées (**FigureII.6**), semi tropical largement répandu dans le japon, le sud-est de la Chine, et sur le pourtour méditerranéen ( en Afrique du nord, en Grèce, au sud de la France, en Italie et en Espagne) .En Algérie, avant l'arrivée des Français, ce fruit était présent, mais se limitait à des variétés de petits fruits de qualité médiocre. Grâce aux travaux effectués, de nouvelles variétés ont été développées, caractérisées par une pulpe charnue et contenant moins de pépins[3].



*Figure II.6* :L'arbre du néflier.



*Figure II.7*: Le fruit du néflier.

Le fruit de la nèfle (**FigureII.7**) ressemble à un croisement entre une mangue et une pêche, à la fois en goût et en apparence. De saveur agréablement acidulée et rafraîchissante. Ce fruit contient de trois à quatre noyaux volumineux qui sont inconsommables (toxiques) [4].

Le néflier fleurit à la fin de l'hiver et au printemps, ses fleurs sont produites à l'automne sous forme des grappes parfumées avec une couleur blanche crémeuse. Ses feuilles et ses fruits contiennent de fortes concentrations de calcium, phosphore, fer, potassium, vitamine A et vitamine C [4].

Le feuillage du néfler est persistant, de couleur vert foncé et brillant (**FigureII.8**). Ces feuilles contiennent une quantité élevée de potassium, elles contiennent également des minéraux. Il a été scientifiquement prouvé que les feuilles de nèfles possèdent d'incroyables bienfaits pour la santé car ils sont souvent utilisés pour le traitement de différentes maladies, telles que le diabète, la bronchite chronique, l'asthme, la douleur, la toux et l'inflammation. En outre, des études antérieures ont démontré que les feuilles de nèfle ont des applications potentielles dans les industries alimentaires et pharmaceutiques [5].



**FigureII.8** : La feuille du

### II.2.2. Préparation de l'adsorbant

La préparation des feuilles de nèfles (FN) comporte 4 étapes physiques qui sont: le lavage et séchage, le broyage et finalement le tamisage.

#### A. Lavage et séchage

Les feuilles ont été lavées avec l'eau distillée et coupées en petits morceaux, puis séchées à l'air libre ensuite dans une étuve de type MEMMERT à 50-60°C en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux, et cela pendant 24 heures (**FigureII.9**).



**Figure II.9** : l'étuve utilisée de type MAMERT .

### ***B. Le Broyage***

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir un matériau homogène pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 2mm. Le broyeur utilisé est de type FRITSCH industrie (**Figure II.10**).



**Figure II.10** : Le Broyeur utilise de type FRITSCH industrie

### ***C. Le tamisage***

Les tailles des particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles correspond à un diamètre inférieur ou égal à 1, 0,5 et 0,315mm. Seuls les grains représentant la masse de matériau qui passe par les mailles de tamis de 0,315mm ont été considérés pour les essais d'adsorption [6].



**Figure II.11** : La poudre obtenue après les 3 étapes précédentes.

La poudre des feuilles de nèfles (FN) obtenues (**Figure II.11**) a été divisée en deux parties. Une partie a été lavée à plusieurs reprises, filtrée et soumise à 4 traitements chimiques : le

formaldéhyde, l'acide Phosphorique, le formaldéhyde et l'acide phosphorique et le KOH, la seconde partie a été traitée seulement par le formaldéhyde.

### **II.3. Traitement chimique des matériaux**

Après lavage et séchage, la poudre des feuilles de nêfles (FN) est soumise à des traitements chimiques pour avoir un produit fortement poreux.

#### **II.3.1. Traitement des feuilles de nêfles(FN) par le formaldéhyde (FNF)**

Pour traiter les feuilles de nêfles (FN), une méthode couramment utilisée consiste à préparer une solution en mélangeant 5 ml de formaldéhyde avec 100 mL d'eau distillée. Ensuite, on ajoute 20 g de FN à cette solution et on laisse agir pendant 24 heures. Pendant ce temps, le formaldéhyde réagit avec les composants du bioadsorbant, ce qui améliore sa capacité à adsorber et à retenir les substances indésirables. Une fois le temps de réaction écoulé, le bioadsorbant traité est soigneusement rincé à l'eau afin d'éliminer tout résidu de formaldéhyde en excès, garantissant ainsi sa sécurité pour une utilisation ultérieure, puis séchée dans l'étuve à 80°C pendant 24 heures.

#### **II.3.2. Traitement des (FN) par formaldéhyde et acide Phosphorique**

Pour effectuer ce traitement, on commence tout d'abord par placer 20 g de la poudre des feuilles de nêfles (FN) non lavée dans un bécher. Ensuite, on ajoute à la solution 50 ml de formaldéhyde (1%) et 100 ml d'acide phosphorique (0,1N) et on laisse agir pendant 24 heures à température ambiante. La poudre des (FN) doit ensuite être soigneusement lavée à l'aide d'eau distillée et immergée dans une solution de NaOH (0,1N) pendant une nuit afin d'éliminer les résidus d'acide. Par la suite on la rince à nouveau abondamment avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH soit neutre puis la séché à 80°C pendant 24 heures.

### **II.3.3. Traitement des (FN) par l'acide phosphorique**

D'abord on commence par mélanger 10 g de la poudre des(FN) lavée avec 100 ml d'acide phosphorique (0,1N). Ensuite, on verse le mélange dans un ballon de chauffage à reflux placé dans un bain d'eau et on laisse chauffer pendant 4 heures. Après ce temps , le mélange est soigneusement lavé à l'eau distillée et filtré pour éliminer les impuretés .Puis on plonge le mélange dans une solution de bicarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$  (1%) pendant une nuit. Le mélange est à nouveau lavé abondamment avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH soit neutre, puis séché à  $80^\circ\text{C}$  pendant 24 heures.

### **II.3.4. Traitement des (FN) par l'Hydroxyde de potassium (KOH)**

Le traitement par de la base KOH, consiste à mélanger 10 g de FN lavée avec 100 ml de la solution de KOH (1N), puis on laisse le mélange reposer pendant 24 heures. Ensuite, on effectue un rinçage abondant du mélange avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH soit neutre. Enfin, on procède au séchage du mélange à une température de  $80^\circ\text{C}$  pendant 24 heures.

Ces méthodes de traitement permettent d'améliorer les performances du bioadsorbant en augmentant son efficacité d'adsorption, ce qui en fait un matériau précieux dans le domaine de la purification de l'eau et d'autres applications liées à la dépollution.

## **II.4. Caractérisation des matériaux**

La connaissance des caractéristiques physico-chimiques et structurales des bioadsorbants est essentielle dans le cadre d'un processus d'adsorption. Pour cela nous avons utilisé des différentes techniques telles que :

### **II.4.1. La détermination du point de charge nul ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) du bioadsorbant (FN) traité par formaldéhyde**

Le pH du point de charge zéro ou nul, fait référence au pH où la charge nette de la surface des adsorbants est égale à zéro. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, car il caractérise l'acidité ou l'alcalinité de la surface. Si le pH de la solution est inférieur au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons  $\text{H}^+$  de la solution, le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement. Au contraire,

si le pH de la solution est supérieur au  $pH_{pzc}$  les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions  $OH^-$  donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement [7].

Le point de charge nulle (PCN) a été déterminé par une méthode simple et rapide en ajoutant dans une série de béchers 50 ml de NaCl (0,01M), le  $pH_i$  de chacun a été ajusté à des valeurs précises de 2 à 12 (par addition de NaOH et HCl 0,1M) ensuite 0,15g d'adsorbant ont été ajoutés à chaque bécher. Les suspensions ont été maintenues en agitation constante à température ambiante pendant 24 h, afin de déterminer le pH final. Le point de charge nulle (PCN) correspond à l'intersection de la courbe portant :  $\Delta pH = pH_f - pH_i$  en fonction de  $pH_i$  avec l'axe des abscisses (Figure II.12).

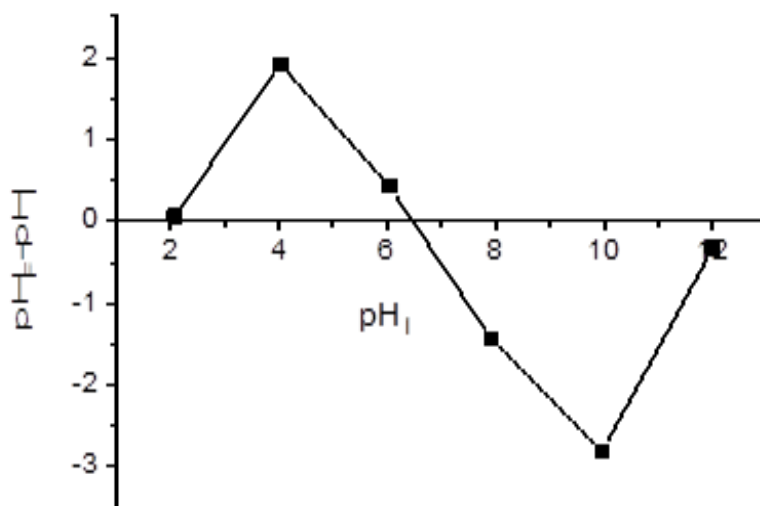
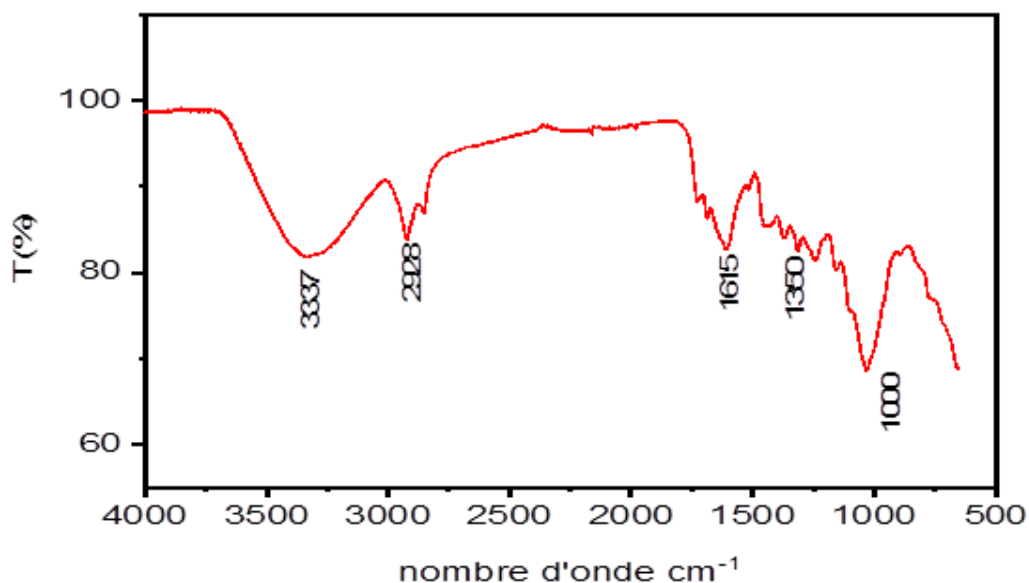


Figure II.12: Point de charge nul ( $pH_{pzc}$ ) du bioadsorbant (FNF) .

D'après la figure, la valeur du  $pH_{pzc}$  est de 6,4. On peut en déduire que la surface du bioadsorbant (FNF) est chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur au  $pH_{pzc}$ , et négativement lorsque le pH est supérieur à  $pH_{pzc}$  [7].

## II.4.2. Caractérisations par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier

En vue d'une identification plus complète des fonctions de surface des feuilles de nêfles traitées par formaldéhyde (FNF), leurs structures ont été observées par spectroscopie infrarouge. Le spectre obtenu pour ce matériau traité est présenté sur **la figure II.13**.



**Figure II.13** : Analyse par spectroscopie infrarouge de l'adsorbant (FNF).

Comme le montre **la figure II.13**, le spectre du bioadsorbant FNF fait apparaître une large bande vers  $3337 \text{ cm}^{-1}$  qui peut être due à la vibration d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles **O-H** qui pourrait être attribué aux composés alcooliques, phénoliques et carboxylique, Le pic à  $2928 \text{ cm}^{-1}$  caractérise généralement les vibrations d'élongation des groupements alkyle **C-H** aliphatiques (vibration d'élongation de la liaison **C-H** présente dans le groupe  $\text{CH}_2$ ), le pic d'adsorption a  $1615 \text{ cm}^{-1}$  est attribué à l'étirement **C=O** des acides carboxyliques, des cétones, d'esters ou d'aldéhyde, alors que les bandes entre  $1000 \text{ cm}^{-1}$  et  $1350 \text{ cm}^{-1}$  sont due à la vibration de valence des liaisons **O-C-O** des groupements carboxylique et alcooliques[7,8].

### II.4.3. Analyses physico-chimiques du bioadsorbant (FNF)

Cette partie a pour but de présenter les différentes caractéristiques physico-chimiques du bioadsorbant utilisé. Ces analyses sont :

#### a. Le taux d'humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve [8]. On met 5g de la poudre traitée par le formaldéhyde dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repese. Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante :

$$\%H = \frac{M3 - M2}{M1} \times 100$$

Où :

M1: Masse initiale des FNF utilisées en (g).

M2: Masse du creuset rempli après séchage en (g).

M3: Masse du creuset rempli avant séchage en (g).

#### b. La masse volumique réelle

Le mode opératoire consiste en premier lieu à sécher la poudre des FNF à l'étuve à une température de 105°C pendant 24 heures. Ensuite, 1g est prélevé et placé dans un pycnomètre de volume de 10 ml, rempli avec du méthanol jusqu'au trait de jauge. La masse de l'adsorbant traité, ainsi que le volume de méthanol utilisé, permettent le calcul suivant :

$$\rho_{reelle} = \frac{m}{V_{reel}}$$

Avec :

$\rho_{reelle}$  : Masse volumique réelle (g.mL<sup>-1</sup>).



$m$  : Masse de l'adsorbant(g).

$V_{\text{réel}}$ : Volume réel (mL).

### c. La masse apparente

Une quantité de poudre FN a été introduite dans une éprouvette pour calculer la masse volumique apparente. La relation suivante nous permet d'avoir la masse volumique apparente, En fonction de la masse du matériau  $m$  et le volume apparent ( $V_{\text{app}}$ ) :

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m}{V_{\text{app}}}$$

Où :

$V_{\text{app}}$ : Volume apparent de FN (mL)

$m$  : Masse de la poudre des FNF (g)

### d. Le volume poreux total (V.P.T) :

Le volume poreux totale est calculé à partir l'expression suivante :

$$V.P.T = \frac{1}{\rho_{\text{app}}} - \frac{1}{\rho_{\text{réel}}}(\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$$

Avec :

$\rho_{\text{app}}$  : Masse volumique apparente ( $\text{g.mL}^{-1}$ ).

$\rho_{\text{réelle}}$  : Masse volumique réelle ( $\text{g.mL}^{-1}$ ).

Les résultats d'analyses du taux de cendre, d'humidité, de la masse volumique réelle, la masse volumique apparente et le volume poreux des matériaux FNF étudiés sont indiqués dans le **tableau II.2.**

**Tableau II.2** : Caractéristiques physico-chimique de la poudre des FNF.

Caractéristiques	Poudre des FN traitées par formaldéhyde
Taux d'humidité (%)	9,36
Masse volumique réelle (g.ml <sup>-1</sup> )	1,25
Masse volumique apparente (g.ml <sup>-1</sup> )	0,13
Volume poreux(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	6,89

*Partie B :*

*Tests d'adsorption de la Rhodamine B sur  
les feuilles de nèfles*

Dans cette partie, qui constitue la partie cruciale de notre mémoire, nous abordons l'étude de l'efficacité des feuilles de nêfles pour épurer des solutions aqueuses contenant le colorant la rhodamine B. Ensuite, une étude expérimentale a été réalisée pour évaluer l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination du matériau utilisé. Ces paramètres comprennent le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant, la force ionique, et la température. Après, nous avons tenté d'appliquer les différentes lois de la cinétique telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre, de pseudo second-ordre, et le modèle de la diffusion intraparticulaire pour simuler les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des colorants. Enfin, nous avons étudié les isothermes d'adsorption et les paramètres thermodynamiques.

## II.1. Les tests d'adsorption

Les tests d'adsorption ont été réalisés en utilisant une méthode bien connue et couramment utilisée appelée méthode de "batch". Cette méthode est choisie en raison de sa conception simple. Les essais ont été effectués dans des béchers de 50 mL de solution de la RhBet une quantité d'adsorbant traité par le formaldéhyde(FNF) en faisant varier le pH et la concentration de l'adsorbat à une température ambiante, Avec une vitesse d'agitation de 300-400 tr/min, jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Pour chaque expérience, un volume de 5mL de la solution est prélevé, centrifugé pendant 5 minutes et analysé par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde maximale de 554 nm. Les résultats obtenus pour chaque analyse ont permis de calculer la capacité d'adsorption et le rendement d'adsorption en utilisant les équations suivantes [8] :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})}{1000 m} V \quad (1)$$

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} * 100 \quad (2)$$

Avec :

V : Volume de la solution (mL)

m : Masse d'adsorbant (g)

C<sub>0</sub> : Concentration initiale de l'adsorbat (mg.L<sup>-1</sup>)

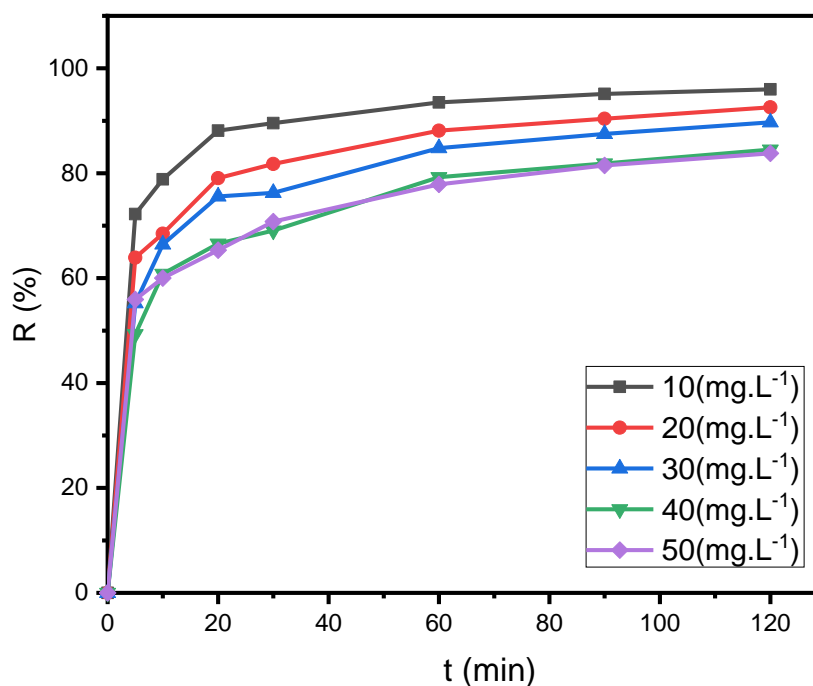
C<sub>eq</sub> : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L<sup>-1</sup>).

## II.2. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption de la RhB sur les feuilles de nèfles traitée par formaldéhyde (FNF)

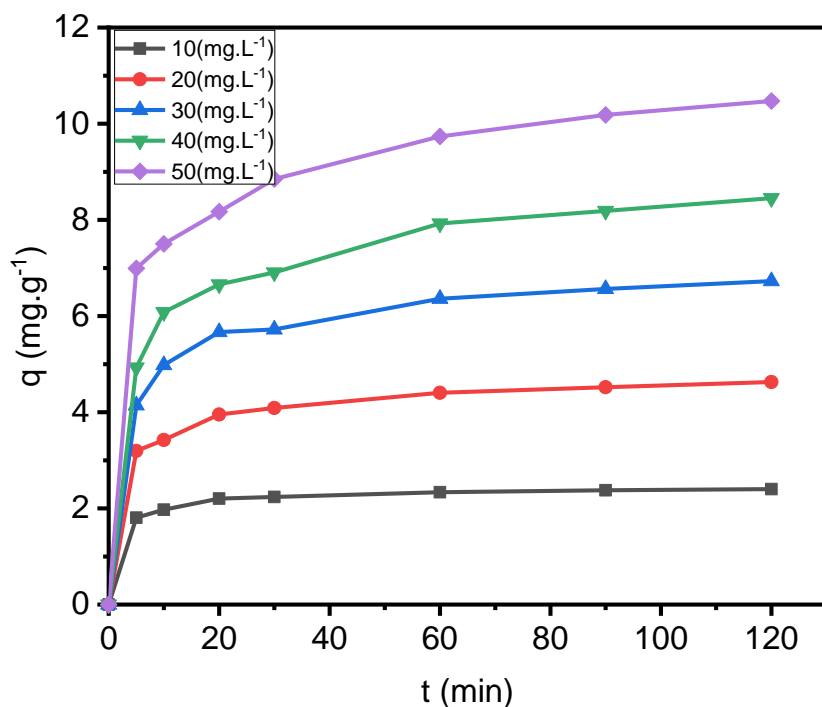
Le processus d'adsorption solide/liquide est un phénomène très complexe dont la cinétique d'adsorption est fortement influencée par plusieurs paramètres liés à l'état du solide et aux conditions physico-chimiques dans lesquelles l'adsorption est réalisée. Parmi ces paramètres, nous avons étudié l'influence du temps de contact, la concentration initiale, le pH, la masse de l'adsorbant la force ionique et la température.

### II.2.1. Influence du temps de contact et la concentration initiale

L'étude de l'adsorption a été réalisée en fonction du temps afin de déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps. Dans le domaine du traitement des eaux polluées, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est considéré comme l'un des facteurs les plus importants d'un point de vue économique[9]. Dans le cadre de cette étude, nous avons évalué le temps requis pour atteindre l'équilibre d'adsorption de la Rhodamine B sur le bioadsorbant FNF à différentes concentrations (10-50 mg.L<sup>-1</sup>). Les figures II.14 et II.15 illustrent les résultats obtenus.



**Figure II.14 :** Taux d'élimination de la RhB par les FNF en fonction du temps de contact et la concentration initiale.

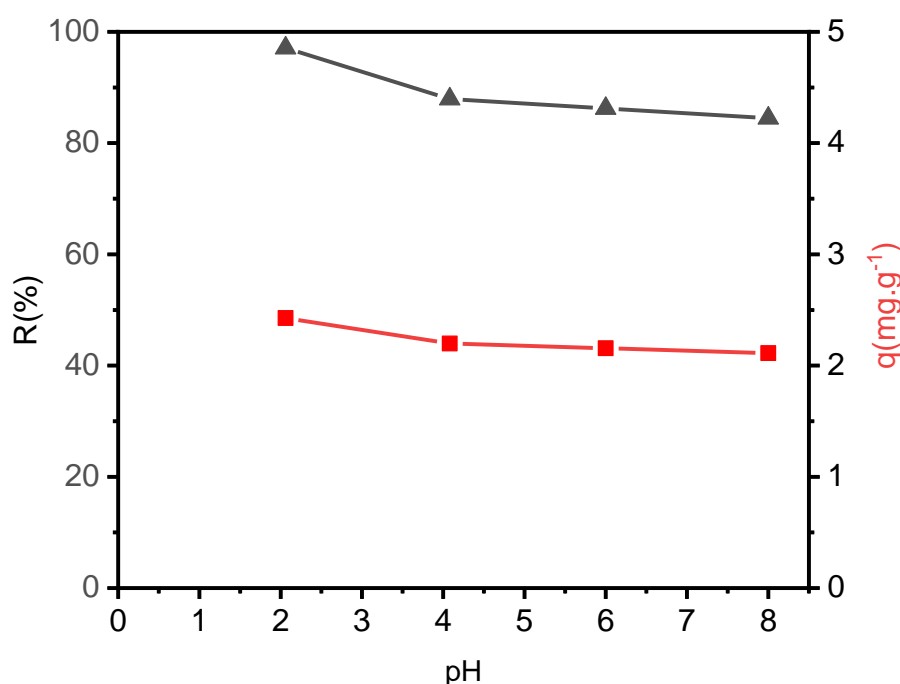


**Figure II.15 :** Effet du temps de contact et la concentration initiale sur l'adsorption de RhB par les FNF.

Les résultats représentés dans les figures II 14 et II 15 montrent que l'adsorption du colorant se déroule en deux étapes : une adsorption rapide au début du processus, correspondant à la disponibilité des sites actifs. Ensuite, elle se stabilise à 90 minutes, ce qui explique l'atteinte de la saturation des sites actifs. De plus, nous remarquons que la capacité d'adsorption augmente lorsque la concentration initiale de l'adsorbat augmente. Ceci peut être lié à une force motrice élevée, résistante aux transferts de masse. En revanche, nous avons observé une diminution du rendement, probablement due à la compétition entre les molécules d'adsorbat pour se fixer sur les sites actifs [10]. Sur la base de ces résultats 90 min ont été prises comme temps d'équilibre.

### II.2.2. Influence du pH

Le pH est un paramètre important qui a une influence significative sur la capacité de l'adsorbant à se fixer sur l'adsorbant. Il modifie directement la charge de surface et la nature des espèces ioniques des adsorbats. Nous avons étudié l'efficacité de l'adsorption de la RhB en ajoutant 0,2 g de l'adsorbant à 50 ml de solution de la RhB de  $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en ajustant le pH de 2 à 8 en utilisant de l'acide chlorhydrique (HCl) 0,1 N et de l'hydroxyde de sodium (NaOH) 0,1 N. le mélange est laissé sous agitation pendant 90 minutes(**figureII.16**).

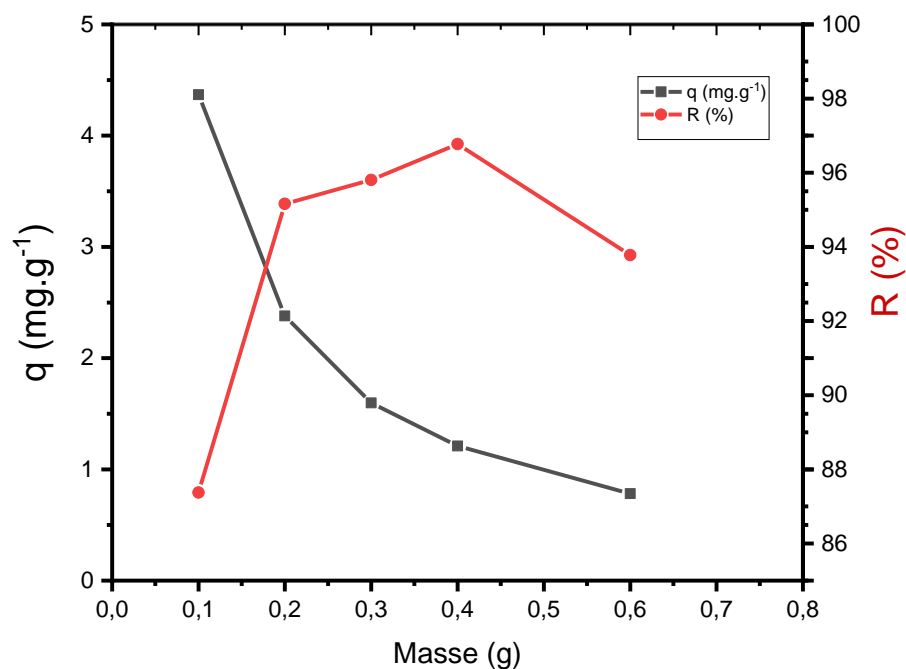


**FigureII.16** : Influence du pH sur le taux d'élimination de la RhB.

L'analyse de la courbe du pourcentage d'élimination en fonction du pH(**Figure II.16**) nous a permis de déterminer le milieu optimal pour l'adsorption du colorant Rhodamine B, qui sera utilisé dans la poursuite de notre étude. Les résultats présentés dans cette figure indiquent que l'adsorption de la RhB est favorisée dans un milieu acide. Le rendement maximal ( $R=97\%$ ) est observé à un pH optimal de 2. Cette observation peut s'expliquer par la présence de la forme zwitterionique de la rhodamine B. Cette forme zwitterionique porte à la fois des groupes chargés positivement et négativement qui peuvent interagir de manière complexe avec la surface du bioadsorbant chargée positivement[11].

### II.2.3. Influence de la masse de l'adsorbant

L'influence de la masse des FNF sur l'adsorption du colorant RhB a été étudié en variant la masse de l'adsorbant de 0,04 à 0,6 g, Le volume de la solution et sa concentration initiale sont de 50 mL et  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  respectivement, à un  $\text{pH}=2$ . Le mélange est laissé sous agitation pendant 90min (**figureII.17**).



**Figure II.17** : Influence de la masse sur l'adsorption de la RhB sur les FNF.

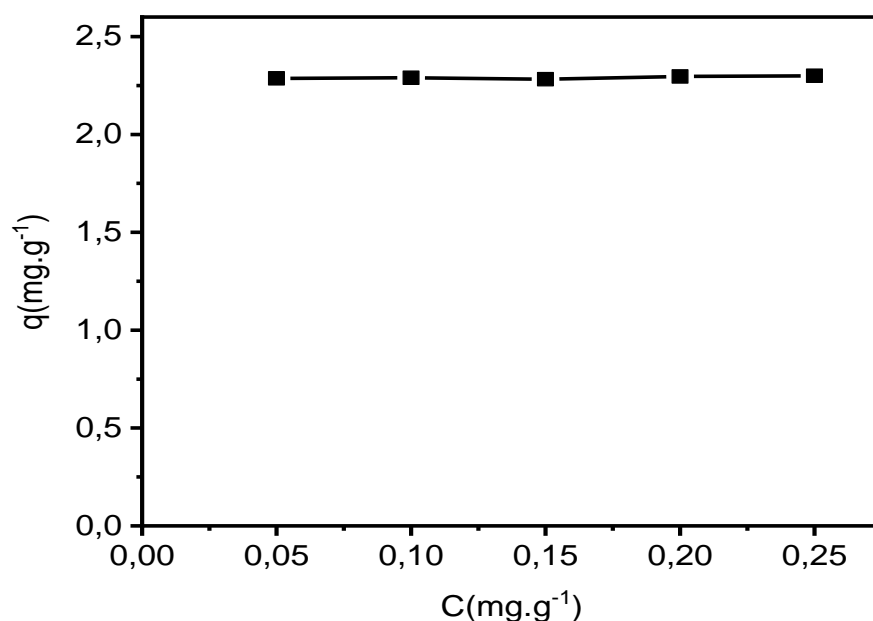
Les résultats de cette étude ont révélé une diminution de la capacité d'adsorption lorsque la quantité d'adsorbant augmente, passant de 4,4 à 2,6  $\text{mg/g}$ . Cette observation peut s'expliquer par la réduction de la surface spécifique due à une dispersion moins efficace des particules de l'adsorbant. De plus, une augmentation du rendement de 20 à 98 % a été observée à 0,2g, ce qui peut être attribué à la disponibilité des sites actifs à la surface du bioadsorbant [10].



### II.2.4. Influence de la force ionique

L'étude de la force ionique dans un processus d'adsorption est importante pour comprendre comment les ions influencent l'adsorption des espèces chimiques sur une surface. La force ionique fait référence à la concentration des ions présents dans la solution d'adsorption. La **figure II.18** montre l'influence de la concentration de NaCl qui varie de 0,05 à 0,25M sur l'efficacité d'élimination du colorant RhB à une concentration de 10 mg.L<sup>-1</sup> et un pH=2

**Figure II.18** : influence de la force ionique sur l'adsorption de la RhB par les FNF



D'après cette figure nous déduisons que la force ionique n'a pas d'influence sur l'efficacité de l'adsorption de la RhB sur le bioadsorbant (FNF). La valeur de la capacité d'adsorption est presque constante quelle que soit la concentration de NaCl utilisée. Ceci peut être expliqué par l'absence de compétition des cations Na<sup>+</sup> et la RhB.

### II.2.5. Influence de la température

La température joue un rôle important dans l'optimisation de l'adsorption car elle influe beaucoup sur le taux d'adsorption en modifiant la solubilité et les interactions des molécules de l'adsorbat avec l'adsorbant [6]. L'étude a été réalisée en ajoutant des masses de 1 g a des solutions de 250mL du colorant à un pH=2, plongées dans un bain marie thermostaté pour garder la température désirée constante. Les valeurs des températures étudiées étaient 20,30,40,50°C. Les mélanges ont été agités pendant 90 minutes. Les résultats de l'analyse sont rapportés dans **les figures II.19 et II.20**.

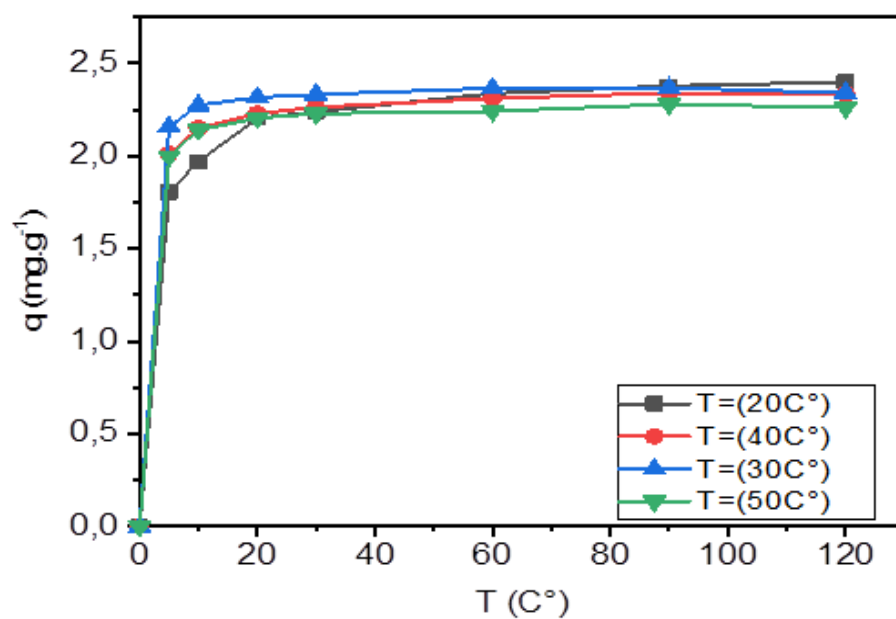


Figure II.19 : Influence de la température sur la capacité d'adsorption de la RhB.

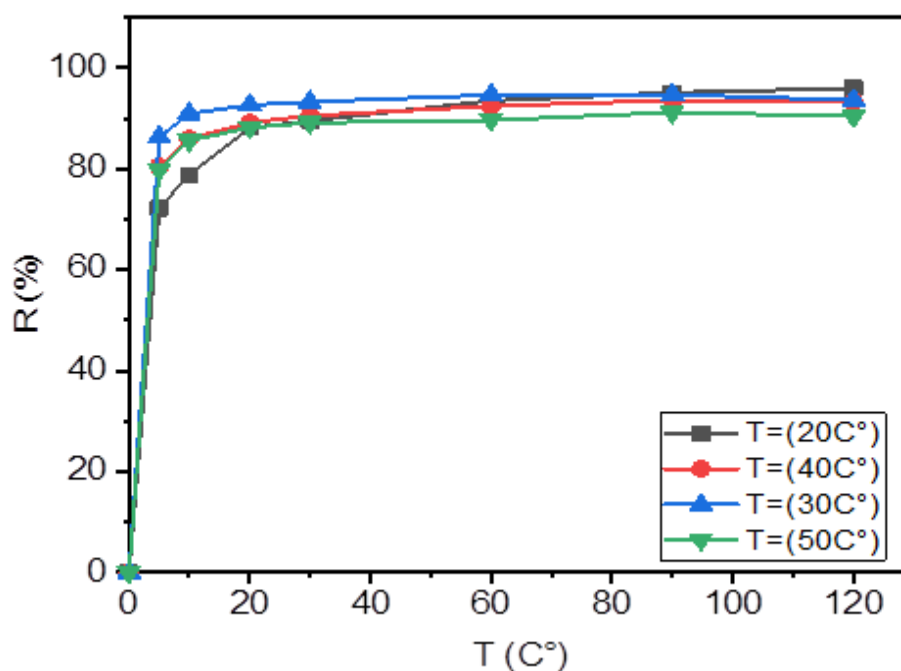


Figure II.20 : Influence de la température sur le taux d'élimination de la RhB.

Les résultats obtenus dans les deux figures montrent qu'une élévation de la température de 0 à 20 °C conduit à une augmentation de la capacité d'adsorption. La fixation de la RhB est plus

importante à des températures de 20-30°C, et qui devient de plus en plus moins efficace après 30 °C. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption. Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante [12].

## II.3.Modélisation de l'adsorption de la RhB sur les FNF

### II.3.1. Etude de la cinétique de l'adsorption de la RhB sur les FNF

Le but de cette partie est la modélisation de la cinétique de l'adsorption d'un contaminant organique RhB sur les FNF. Nous avons étudié les modèles cinétiques proposés par Lagergren et Blanchard, le modèle pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-second ordre.

#### II.3.1.1. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)

Le modèle de Lagergren a été opté pour sa simplicité et son application dans le processus d'adsorption sur plusieurs adsorbants, la figure suivante démontre la validation de l'équation de Lagergren en traçant :  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ .

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure II.21.

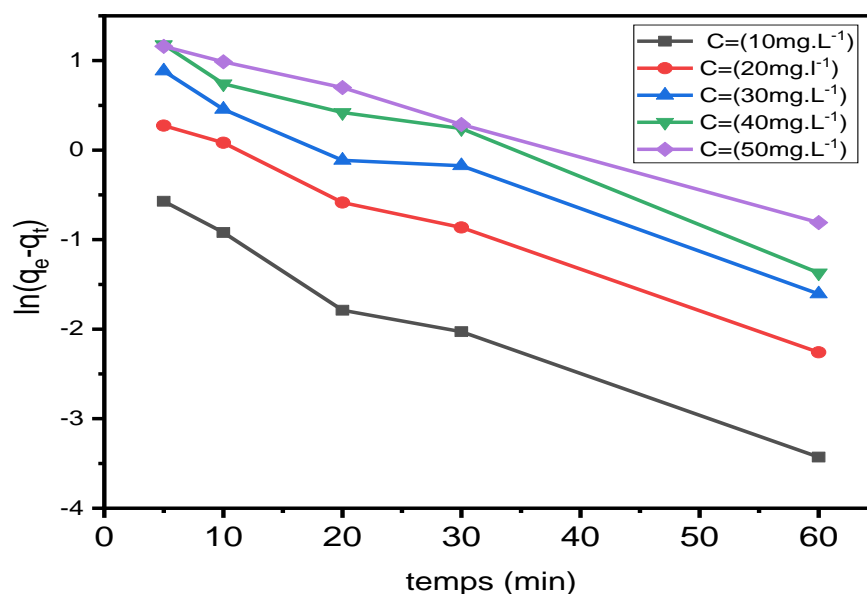
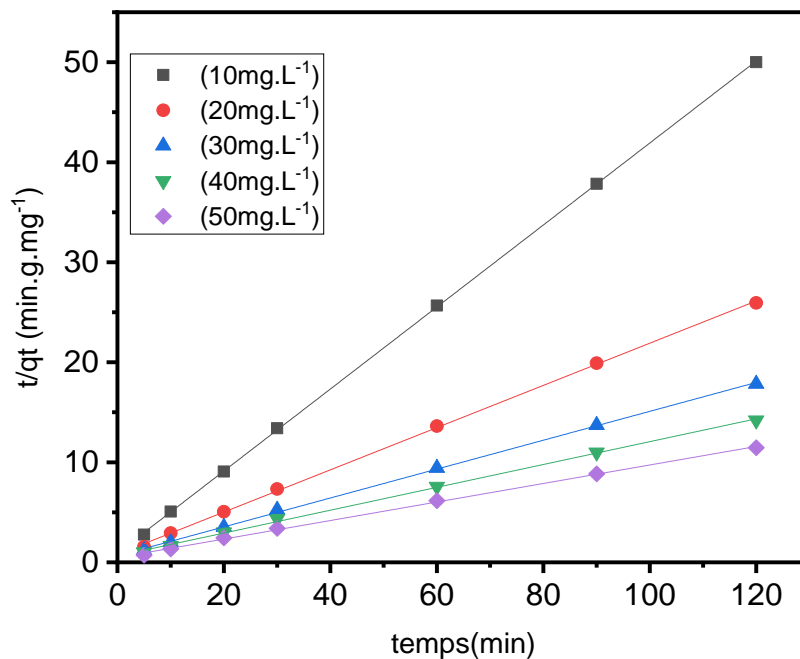


Figure II.21 : Représentation de modèle cinétique pseudo premier-ordre pour l'adsorption de RhB sur les FNF.

### II.3.1.2. Modèle de pseudo-second ordre (Modèle de Blanchard)

D'après la linéarisation de l'équation représentative de la cinétique de pseudo second ordre on peut calculer la constante de vitesse  $K_2$  et  $q_e$  en traçant :  $\frac{t}{q_t} = f(t)$

Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure II.22**.



**Figure II.22** : Représentation de modèle cinétique de pseudo second-ordre de l'adsorption de la RhB sur les FNF.

### II.3.1.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire a été également appliqué aux résultats expérimentaux.

Il s'agit de tracer :  $q_t = f(t_1/2)$

Les résultats obtenus sont représentés dans la **figure II.23**.

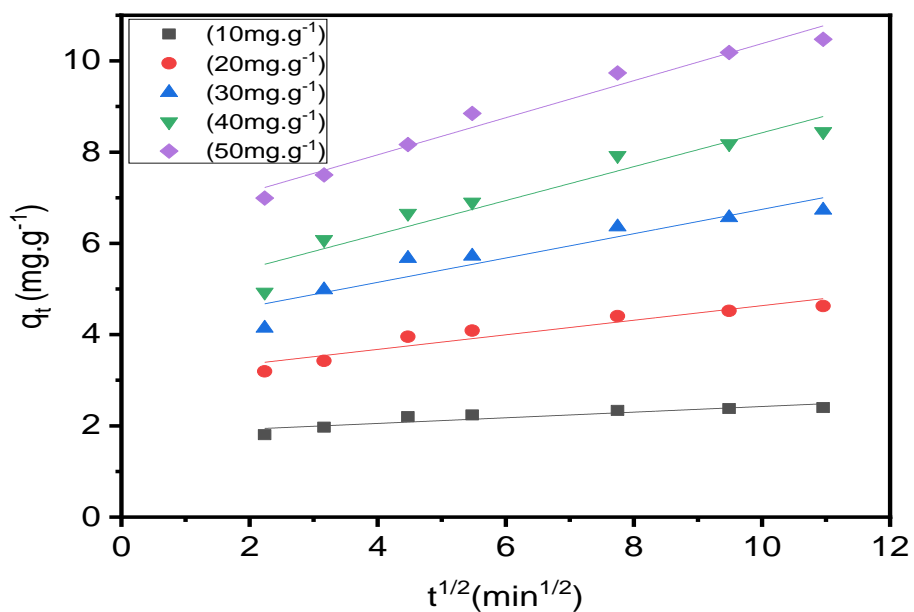


Figure.II.23 : Représentation graphique selon le modèle de diffusion intraparticulaire des différentes concentrations en RhB.

Le tableau II .3 Regroupe les constantes cinétiques de pseudo premier ordre.

Tableau II.3 : Les constantes cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption du colorant RhB sur les FNF.

<i>Cinétique</i>	<i>De</i>	<i>Pseudo</i>	<i>premier</i>	<i>Ordre</i>
$C_0$ (mg/l)	$R^2$	$q_e$ (cal) (mg/g)	$q_e$ (exp) (mg/g)	$K_1$ (g mg.min <sup>-1</sup> )
10	0,974	0,328	2,377	0,179
20	0 ,993	2,992	4,519	0,047
30	0,973	8,995	6,562	0,022
40	0,977	21,92	8,185	0 ,013
50	0,998	23,06	10,18	0,009

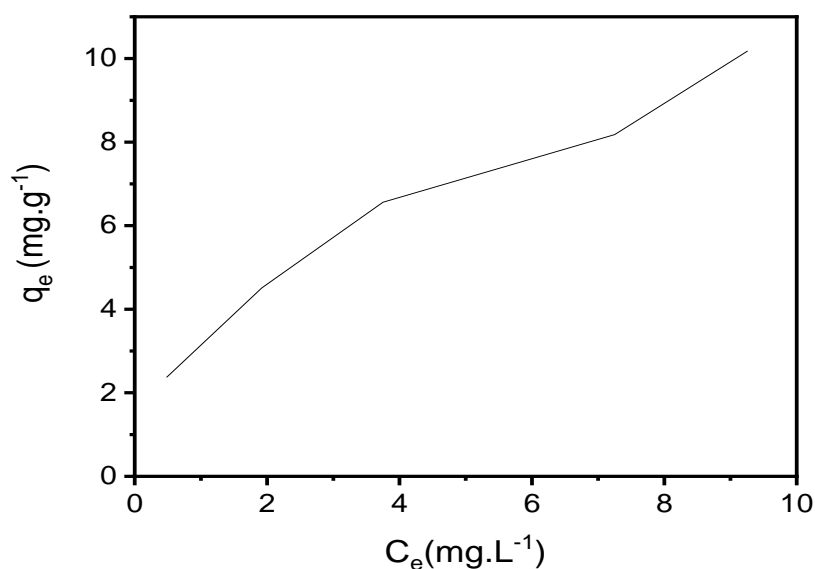
**Tableau II.4** : Les constantes cinétique d'adsorption du colorant RhB sur les FNF par pseudo deuxième ordre.

<i>Cinétique</i>	<i>De</i>	<i>Pseudo</i>	<i>second</i>	<i>Ordre</i>
$C_0$ (mg/l)	$R^2$	$q_e$ (cal) (mg/g)	$q_e$ (exp)(mg/g)	$K_2$ (g mg.min <sup>-1</sup> )
10	0,999	2,445	2,377	0,179
20	0,999	4,739	4,519	0,047
30	0,999	6,944	6,562	0,022
40	0,998	8,771	8,185	0,013
50	0,998	10,869	10,18	0,009

Les résultats des paramètres cinétiques obtenus à partir de ces droites sont présentés dans **les figure 21 et 22 et tableaux II.3 et II.4**. Ces tableaux démontrent que les valeurs du coefficient de détermination ( $R^2$ ) du modèle de pseudo-second ordre sont plus proches de 1 que celles du modèle de pseudo-premier ordre. De plus, les valeurs expérimentales des quantités fixées à l'équilibre sont plus en accord avec les valeurs extrapolées à partir des courbes de cinétique pseudo-second ordre plutôt qu'avec celles extrapolées à partir des courbes de cinétique premier ordre. Par conséquent, on peut conclure que le modèle de deuxième ordre offre une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption du RhB sur les FN par rapport au modèle de premier ordre [13].

### II.3.2. Etude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire pour un système adsorbant-adsorbé donné [7]. Elles sont obtenues à partir d'une représentation graphique de  $q_e$  en fonction de  $C_e$ , qui est respectivement la quantité d'adsorbant fixée et sa concentration à l'équilibre. Les essais d'adsorption réalisés ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes : Vitesse d'agitation de 300 tours/min, 1 g des FNF, 250 ml de la RhB, température du milieu réactionnel 25°C avec un pH égal à 2, les résultats des isothermes du système RhB/FNF sont illustrés dans la **figure II.24**.



**Figure II.24** : Isotherme d'adsorption du RhB sur les FNF.

D'après la courbe obtenue dans la figure, nous pouvons observer que le processus d'adsorption de RhB correspond à l'isotherme de type S selon la classification de Giles et al. en 1974. Les isothermes de cette classe de substances présentent une courbure convexe vers le haut à faible concentration. L'adsorption des molécules favorise de manière coopérative l'adsorption ultérieure d'autres molécules. Ce phénomène étant attribué aux forces d'attraction de Van der Waals entre les molécules. Ces molécules se regroupent en agrégats où elles se rapprochent les unes des autres. Ce comportement est favorisé lorsque les molécules solutées sont adsorbées de manière verticale, ce qui est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel. De plus, ce comportement est accentué lorsque les molécules entrent en compétition pour une adsorption forte avec le solvant (Giles et al. en 1974).

### II.3.2.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption nous permet d'acquérir une meilleure compréhension de l'interaction entre les molécules de la RhB adsorbées et l'adsorbant FNF, lorsque le processus d'adsorption atteint un état d'équilibre. Les isothermes d'adsorption fournissent des données physico-chimiques fondamentales qui permettent d'évaluer l'applicabilité du processus d'adsorption, de caractériser les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant, et peuvent également être utilisées pour déterminer la capacité maximale d'adsorption d'une masse donnée [15]. Pour décrire l'adsorption du colorant étudié : l'étude des trois modèles les plus fréquemment utilisées : Langmuir, Freundlich et Temkin a été effectuée. L'ensemble de leurs équations ainsi que leurs linéarisations sont dictées dans le paragraphe (II.8.2). Les figures II.25, 26, 27 et Le tableau (5) mentionnent l'ensemble des résultats.

#### a) Le modèle de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir est présente dans la figure II.25 sous sa forme linéaire :

$$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$$

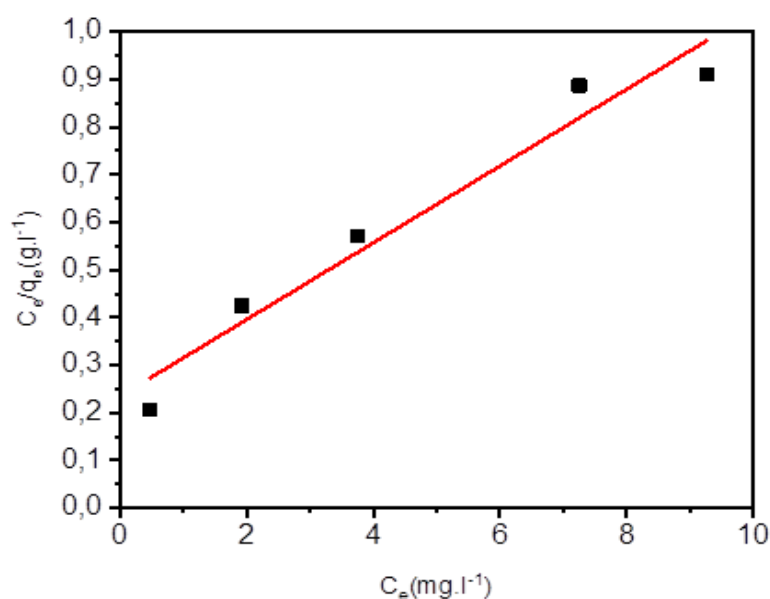


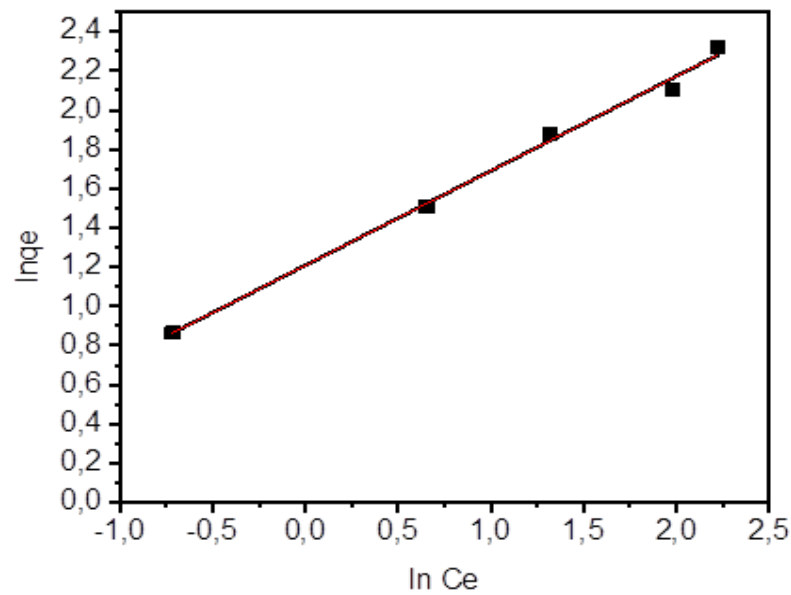
Figure II.25 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.



**b) Le modèle de Freundlich**

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich est présentée dans la **figure II.26** sous sa forme linéaire :

$$\ln q_e = \ln C_e$$



**Figure II.26** : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich

**c) Le modèle de Temkin**

Les résultats expérimentaux obtenus des tests d'adsorption ont aussi été modélisé par le modèle de Temkin, et représenté dans la **figure II.27**, sous sa forme linéaire en portant :

$$q_e = f(C_e).$$

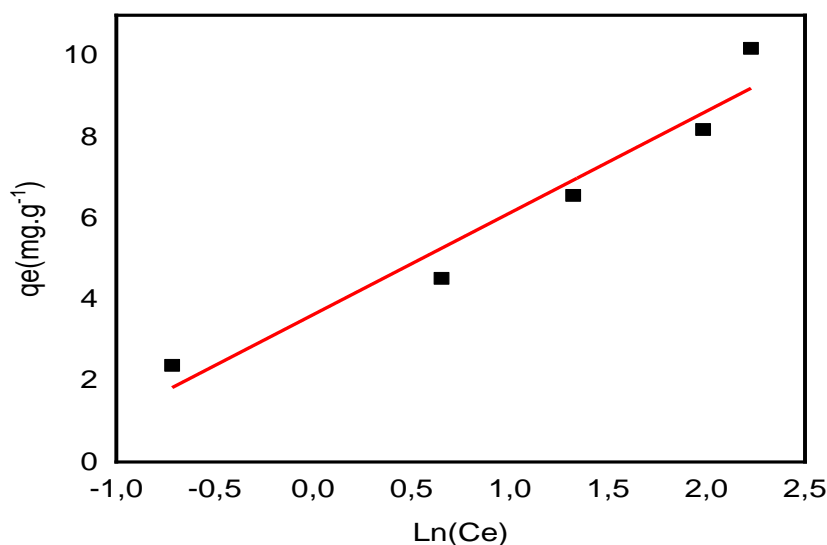


Figure II.27 :Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.

Tableau II.5 : Paramètres d'équilibre d'adsorption calculés selon le modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin.

<i>Isotherme</i>	<i>Paramètres</i>	<i>FNF</i>
Langmuir	$R^2$	0,953
	$K_L (L.mg^{-1})$	0,341
	$Q_{max} (mg.g^{-1})$	12,5
Freundlich	$R^2$	0,994
	$K_F$	16,143
	$N_F$	2,08
	$1/n$	0,480
Temkin	$R^2$	0,943
	$K_0 (L.mg^{-1})$	35,562
	$B(KJ.mol^{-1})$	-2,505

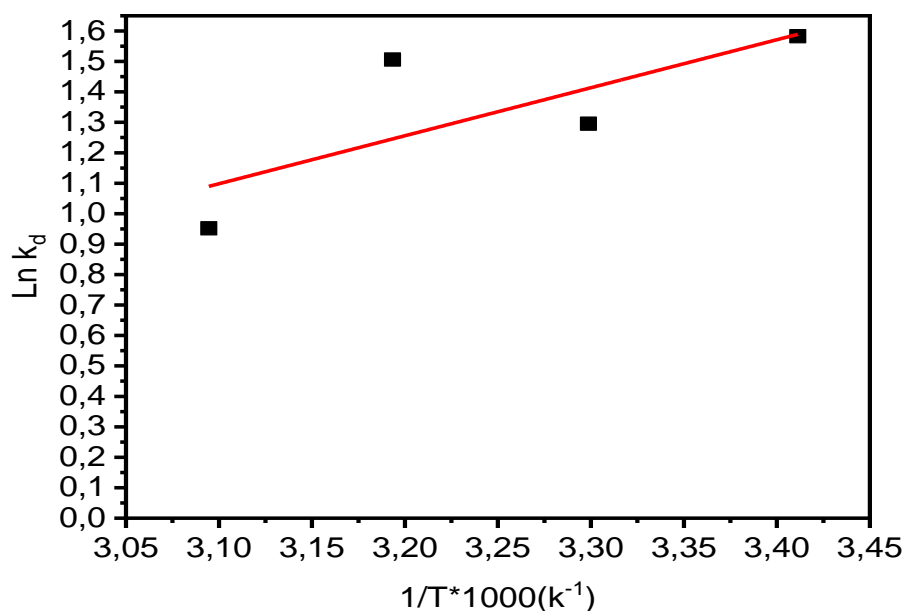
D'après les résultats obtenus des trois modèles on constate que le processus d'adsorption du colorant RhB par les FNF est décrit d'une façon favorable par l'isotherme de Freundlich car il présente une meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux ( $R^2$  qui est très proche de l'unité). Ainsi que la valeur de  $1/n$  est inférieure à l'unité ce qui signifie que l'adsorption selon le modèle de Freundlich est favorable [14].

#### II.4.Etude thermodynamique des résultats expérimentaux

L'étude thermodynamique est réalisée pour approfondir notre compréhension de l'interface solide-liquide. Elle nous permet de calculer les paramètres thermodynamiques tels que

l'entropie ( $\Delta S$ ), l'enthalpie ( $\Delta H$ ) et l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ). Ces paramètres nous donnent des informations sur le degré de désordre de l'interface, l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption et la spontanéité du processus. Les paramètres thermodynamiques sont déterminés dans le **tableau II.6** à partir des relations impliquant le coefficient de distribution, qui est défini comme le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante par litre de solution. Les résultats sont représentés dans la **figure II.28**. Le  $K_d$  est donné par la relation suivante :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e}$$



**Figure II.28** : Variation de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ .

Tableau II.6 : Détermination des paramètres thermodynamiques.

Adsorbant	R <sup>2</sup>	$\Delta H^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (KJmol <sup>-1</sup> )			
				à 20°C	à 30°C	à 40°C	à 50°C
FNF	0,579	-13,10	-31,50	9,224	9,536	9,851	10,166

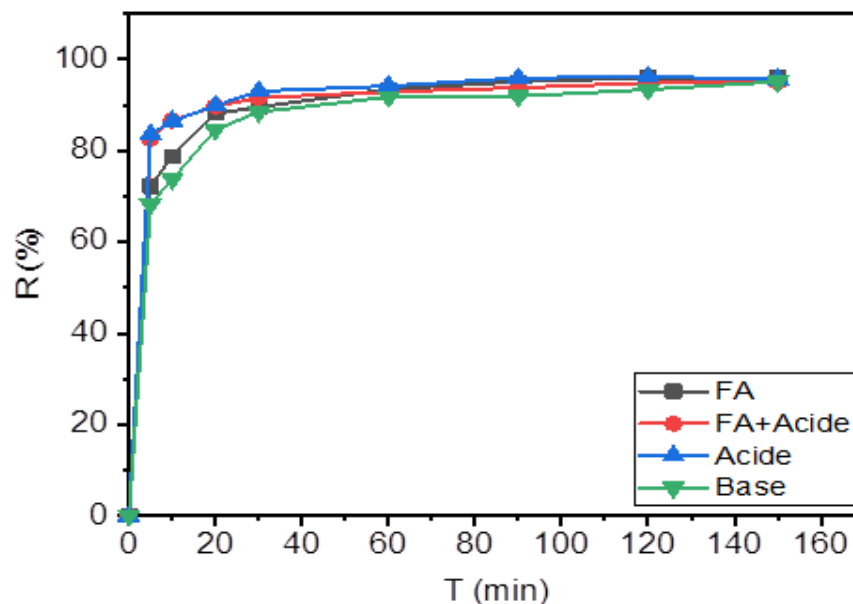
La valeur négative de l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  confirme la nature exothermique de l'adsorption de RhB sur la surface des FNF. Il est admis que les énergies de liaison d'une adsorption physique sont en général inférieures à 80 kJ mol<sup>-1</sup> alors que les énergies d'une liaison chimique sont de l'ordre de 80 à 420 kJ mol<sup>-1</sup> [6]. Dans notre cas, la valeur de l'enthalpie est égale à -13.10 J mol<sup>-1</sup>, ce qui signifie que l'adsorption du RhB sur les FNF est de nature physique. [14].

La valeur négative de l'entropie standard  $\Delta S^\circ$  indique que le désordre du colorant diminue par rapport à sa distribution dans la solution lorsqu'il est adsorbé sur la surface de l'adsorbant. Cela signifie que l'ordre de distribution des molécules de colorant sur l'adsorbant est plus important que dans la solution. En d'autres termes, lors de l'adsorption, l'interface solide-solution présente une augmentation de l'ordre [15].

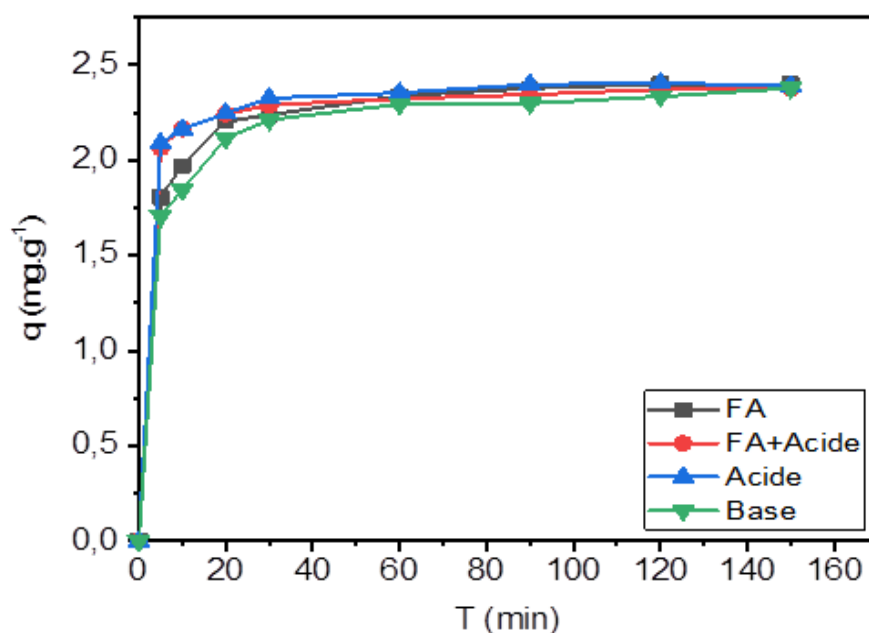
Les valeurs positives de  $\Delta G^\circ$  révèlent que la réaction est non spontanée et nécessite une entrée d'énergie pour se produire. On remarque également que les valeurs de  $\Delta G^\circ$  augmentent avec l'augmentation de la température cela signifie que l'adsorption devient de moins en moins favorable à mesure que la température augmente. Cela peut être dû à une augmentation de l'agitation thermique à des températures plus élevées, ce qui réduit l'affinité des molécules de colorant pour l'adsorbant [15].

## II.5. Etude comparative de l'adsorption de la RhB sur les feuilles de nêfles traitées avec différents traitements chimiques

Afin d'améliorer les propriétés physicochimiques des feuilles de nêfles et d'augmenter les performances d'adsorption de ce substrat, nous avons effectué une série de traitements chimiques (avec le formaldéhyde et l'acide phosphorique, l'acide phosphorique uniquement, et le KOH) sur le matériau afin de provoquer des modifications. Cette partie consiste à faire une comparaison de l'adsorption de la RhB sur nos différents adsorbants ce qui implique, le suivi de la variation de la quantité adsorbée et le taux d'élimination en fonction du temps de contact et par la suite la détermination du temps d'équilibre, qui constitue un facteur déterminant de l'avancement du processus d'adsorption. Pour cela, nous avons jugé indispensable de faire un suivi cinétique de l'adsorption de la RhB sur nos différents adsorbants selon le même protocole expérimental que celui effectué dans le cas des feuilles de nêfles traitées par le formaldéhyde. Les résultats sont représentés dans les figures II 29 et 30.



**Figure II.29 :** Taux d'élimination de la RhB par les FN traitées par le formaldéhyde (FNF), les FN traitées par le formaldéhyde l'acide phosphorique (FNFA), le FN traitées par l'acide phosphorique uniquement (FNA) et les FN traitées par la base KOH (FNB) en fonction du temps de contact.



**Figure II.30 :** La capacité d'adsorption de la RhB par les FN traitées par le formaldéhyde (FNF), les FN traitées par le formaldéhyde+ l'acide phosphorique (FNFA), les FN traitées par l'acide phosphorique uniquement (FNA) et les FN traitées par la base KOH (FNB) en fonction du temps de contact.

Les résultats obtenus montrent que la quantité de la RhB adsorbée dans le cas des FNF et FNA sont plus grandes que les autres. En effet le maximum d'adsorption (97 %) est atteint au bout de 90 min dans presque tous les cas des adsorbants, l'adsorption du colorant RhB a été assez rapide dans les 30 premières minutes, puis a augmenté légèrement avec le temps. Après 90 min de temps de contact, aucune variation évidente du colorant adsorbé n'a été observée. Sur la base de ces résultats 90 min ont été pris comme temps d'équilibre pour tous les adsorbants. En résumé, ces traitements chimiques peuvent être des outils puissants pour optimiser et personnaliser les propriétés d'adsorbants en fonction des besoins spécifiques d'une application particulière, que ce soit dans le domaine de la purification de l'eau, de la séparation des gaz, de la purification de l'air, ou d'autres domaines. Ils permettent d'améliorer l'efficacité et la sélectivité de l'adsorption en modifiant les caractéristiques de la surface de l'adsorbant ou en inhibant les interactions indésirables.

## *Références*

- [1] S. Merouani, Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses: Effets des ions hydrogénéocarbonates et carbonates et des matrices complexes, 2010. Mémoire de magister, université de Annaba, Algérie.
- [2] O.Semmame, L3 génétique moléculaire Techniques d'analyse de laboratoire.
- [3] Y.Fu Kang ,Lin Feng Si, Yu WeiXian Rong , XiangYe , Ding HuaYu Li , Zhao Wen , Qin Ren,You , Gan Ding, Tao Wu . Comparaison des caractéristiques structurales et bioactivités des polysaccharides des feuilles de nêfle préparées par différentes techniques de séchage, Journal international des macromolécules biologiques, 145 (15), (2020) ,611-619.
- [4] [https://www.bio-provence.org/IMG/pdf/fiche\\_nefler.pdf](https://www.bio-provence.org/IMG/pdf/fiche_nefler.pdf) fruit
- [5] A.K. Babu, G. Kumaresan, V.A.A. Raj, R. Velraj Review of leaf drying: mechanism and influencing parameters, drying methods, nutrient preservation, and mathematical models, Renew. Sust. Energ. Rev., 90 (2018).
- [6] A.Khalfaoui, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, 2012. Thèse de doctorat, université de Constantine Algérie .
- [7] N. Wibowo, L. Setyadi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. Journal of Hazardous Materials, 146 (2007) 237-242.
- [8] M.Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novel acorn-based adsorbent for the removal of brilliant green. Desalination, 218 (2011) 226-233.
- [9] F.Benamraoui. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture.2014. Mémoire de magister, université de Sétif 1.
- [10] O.Khelifi, I.Mehrez, W.Bensalah ,F.Bensalah, M. Younsi, M.Nacef ,A.MAffoune,Étude de l'adsorption du bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses sur un biosorbant préparé à partir des noyaux de datte algérienne,2016, Département des sciences de la matière, Faculté des sciences et de la technologie, université Africaine Ahmed Draïa, Adrar, Algérie.

[11] Namit Tripathi, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes, IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC) e-ISSN: 2278-5736. Volume 5, Issue 3 (Sep. – Oct. 2013), PP 91-108.

[12] A. Aarfane, A .Salhi, M .El Krati, S .Tahiri, M .Monkade, E.K .Lhadi, M .Bensitel, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers, J. Mater. Environ. Sci, 5(2014) 1927-1939.

[13] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, Fluid Phase Equilibria, 317(2012) 9-14.

[14] S. Dawood, T. K. Sen. Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid- treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. Water Research 46 (2012) 1933-1946.

[15] N. Abidi, Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers-Influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants, 2015, Bezert.



## **Conclusion générale**

Dans ce travail, nous avons utilisé des déchets agricoles qui sont facilement accessible en Algérie. L'objectif est d'étudier l'adsorption d'un colorant basique (la rhodamine B) sur un bioadsorbant (les feuilles de néflier) traitées chimiquement afin de comprendre comment ces feuilles peuvent fixer les polluants organiques tels que les colorants. Dans un premier temps, nous avons réalisé une synthèse des travaux existants sur l'utilisation des bioadsorbants à base de feuilles d'arbres pour l'adsorption en phase aqueuse. Ces feuilles ont ensuite été préparées et caractérisées grâce à diverses techniques d'analyse physico-chimique telles que la détermination du pH au point de charge nulle et la spectroscopie infrarouge.

Les paramètres expérimentaux optimaux tels que le temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat, le pH, la masse de l'adsorbant et la température ont été déterminés en étudiant leur influence sur la capacité d'adsorption du colorant la rhodamine B.

Les principaux résultats de cette étude sont les suivants :

- La valeur du  $pH_{PZC}$  est de 6,4 ce qui montre que la surface du bioadsorbant (FNF) est chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur au  $pH_{PZC}$ .
- La spectroscopie infrarouge du bioadsorbant FNF met en évidence la présence de divers groupements fonctionnels à la surface de ce matériau, notamment des hydroxyles, des alkyles aliphatiques, des carbonyles et des carboxyles. Ces groupements sont identifiés grâce aux bandes d'absorption caractéristiques observées à  $3337\text{ cm}^{-1}$ ,  $2928\text{ cm}^{-1}$ ,  $1615\text{ cm}^{-1}$  et entre  $1000\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ , correspondant respectivement aux vibrations d'élongation O-H, C-H, C=O et O-C-O.
- L'équilibre d'adsorption du colorant est atteint au bout de 90 minutes de temps de contact adsorbat-adsorbant en utilisant une concentration initiale optimale d'adsorbat de 10 mg/g.
- La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de rhodamine B.
- Le pH présente un effet important au milieu acide il donne une adsorption favorable par rapport au milieu neutre ou basique.

- La masse optimale d'adsorbat est de 0,2g pour l'échantillon FNF.
- Le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la masse de FNF, il atteint un maximum d'élimination de 98% avec une masse de 0,2g.
- L'isotherme d'adsorption du RhB est de type S selon la classification de Gil et de coll.
- L'application des modèles d'adsorption Langmuir, Temkin et Freundlich.
- Le modèle de Freundlich reste le modèle qui décrit mieux les mécanismes d'adsorption.
- Le modèle cinétique de pseudo second ordre est le mieux adapté pour décrire le processus d'adsorption de la RhB par les FNF.
- Les études thermodynamiques sur l'adsorption du matériau ont permis de suggérer des processus d'adsorption exothermiques de nature physique et que la température optimale est entre 20°C et 30°C. Les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante. Les valeurs positives de  $\Delta G^\circ$  révèlent que la réaction est non spontanée et nécessite une entrée d'énergie pour se produire. La valeur négative de l'entropie standard  $\Delta S^\circ$  indique que le désordre du colorant diminue par rapport à sa distribution dans la solution lorsqu'il est adsorbé sur la surface de l'adsorbant d'une façon globale.

Les résultats obtenus démontrent que les feuilles de nêfle ont une capacité d'adsorption intéressante envers la rhodamine B. Cette propriété pourrait être utile dans le processus de dépollution des effluents colorés.