



## Mémoire de Master

Présenté par :

KESSI Sofia

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

*Spécialité : Chimie analytique*

**Thème :**

Etude du processus d'adsorption  
du bleu de méthylène par  
un bioadsorbant

**Soutenu le :** 29/06/2024

**Devant le jury composé de :**

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme IMLOUL Tayakout	Chimie	Présidente
Mr BERKANI Madjid	Chimie	Examineur
Mme BOUAIFEL Fatiha Epse BARKA	Chimie	Encadrante
Mme YARIK Samia	Chimie	Co-encadrante
Mme BOUAOUINA Kenza	Chimie	Invitée

**2023-2024**

## Dédicace

*À mes chers parents, Naima et Khelaf,*

*Ce projet de fin d'études est le fruit de votre amour inconditionnel, de votre soutien indéfectible et de vos encouragements constants. Vous avez toujours cru en moi, même lorsque j'en doutais moi-même. Votre foi en mes capacités m'a donné la force de persévérer et de réaliser mes rêves.*

*Maman, merci pour tes paroles rassurantes et tes câlins réconfortants. Ton amour maternel a été mon havre de paix tout au long de mes études.*

*Papa, merci pour tes conseils avisés, ta rigueur et ton exemple inspirant. Tu m'as transmis le goût du travail bien fait et la persévérance nécessaire pour atteindre mes objectifs.*

*Je vous dédie ce travail en signe de ma profonde gratitude et de mon amour sans bornes. Vous êtes mes héros, mes piliers et ma source d'inspiration inépuisable.*

*À ma grande sœur et mon petit frère,*

*Melissa, ma grande sœur et ma confidente. Merci pour tes conseils avisés, ton soutien indéfectible et ta confiance en moi. Tu as toujours été une source d'inspiration et un modèle à suivre. J'ai beaucoup appris à tes côtés et je suis reconnaissante pour ta présence constante dans ma vie.*

*Badis, mon petit frère, mon rayon de soleil et ma source de motivation. Tu as su me faire sourire même dans les moments difficiles et m'a rappelé l'importance de profiter de chaque instant.*

*À ma chère tante Teurbah et mon oncle Hamid,*

*Je tiens à vous exprimer ma profonde gratitude pour votre soutien inestimable tout au long de mon parcours académique. Vous êtes plus qu'une tante et un oncle, je suis tellement chanceuse de vous avoir dans ma vie.*

*À ma grand-mère, à mes oncles et mes tantes, à mes cousines et mes cousins, et à mes amies, merci pour votre amour, votre soutien et votre encouragement. Vous êtes ma force et ma source d'inspiration. Je vous dédie ce travail en signe de ma profonde gratitude et de mon affection sincère.*

*Avec tout mon amour, SOFIA.*

## Remerciements

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Dieu Tout-Puissant, qui m'a accordé la force, la volonté, le courage et la patience nécessaires pour mener à bien ce projet de fin d'études. Sa grâce et sa miséricorde m'ont accompagné tout au long de ce parcours.

Je suis particulièrement reconnaissante à mon encadrante, Madame Fatiha Bouaifel Epse Barka professeur à l'université de Bejaia, pour son encadrement rigoureux et sa bienveillance constante. Son expertise dans le domaine de la chimie et sa passion pour son travail ont été une source d'inspiration inestimable pour moi. Je suis particulièrement reconnaissante pour sa disponibilité et ses encouragements incessants qui m'ont permis de progresser et de bien finir mon travail. Sa confiance en mes capacités m'a donné la force de persévérer et de dépasser mes limites. Sans sa présence rassurante et ses précieux conseils, ce mémoire n'aurait pas pu aboutir à sa forme actuelle.

Je tiens à remercier Madame Imloul Tayakout, maître de conférences à l'université de Bejaia, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je remercie aussi Monsieur Berkani Madjid, professeur à l'université de Bejaia, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail

Je tiens également à remercier sincèrement Madame Yarik. S, ma Co-encadrante et Madame Bouaouina. K pour leur implication précieuse dans ce projet. Leurs conseils éclairés et leur disponibilité ont été d'une grande aide pour moi. Leurs passions pour la recherche et leur enthousiasme communicatif m'ont motivé à donner le meilleur de moi-même et à explorer de nouvelles pistes de réflexion. Je suis particulièrement reconnaissante pour leur confiance et leurs soutiens indéfectibles.

Je voudrais adresser mes sincères remerciements à tous les enseignants du département de chimie de l'Université de Bejaia pour leur dévouement, leur patience et leur pédagogie exceptionnelle. Leurs compétences et leur passion pour la chimie ont joué un rôle crucial dans ma formation et ont contribué à mon épanouissement.

Ce mémoire représente pour moi une étape importante dans mon parcours et me motive à poursuivre mes investigations dans ce domaine passionnant. Je suis reconnaissante envers tous ceux qui ont contribué à sa réussite et je leur exprime ma profonde gratitude.

# Liste des figures

## Liste des figures

Figure 1 : Source d'eau avant la pollution. ....	4
Figure 2 : Milieu aquatique pollué. ....	4
Figure 3 : Colorants extraits à partir de légumes. ....	6
Figure 4 : Structure chimique de la Mauvéine. ....	6
Figure 5 : Catastrophe écologique : mort de poissons à cause de la pollution de leur milieu de vie. ....	10
Figure 6 : Schéma montrant la coagulation et la floculation de particules. ....	11
Figure 7 : Adsorption de polluants sur un charbon actif ayant une surface poreuse hétérogène. ....	14
Figure 8 : Topologie d'un matériau poreux : pore intragranulaire (a), pore intergranulaire (b) et surface externe (c). ....	17
Figure 9 : Processus d'adsorption d'un polluant (adsorbat) sur un solide (adsorbant). ....	17
Figure 10 : Plaque agitatrice chauffante. ....	28
Figure 11 : Balance analytique. ....	28
Figure 12 : Thermomètre. ....	29
Figure 13 : Centrifugeuse. ....	29
Figure 14 : pH-mètre. ....	29
Figure 15 : Verrerie. ....	29
Figure 16 : Montage de filtration sous-vide. ....	30
Figure 17 : Etuve Binder. ....	30
Figure 18 : Solution mère du bleu de méthylène. ....	32
Figure 19 : Absorbance du colorant bleu de méthylène dans le domaine UV-Visible. ....	33
Figure 20 : Spectrophotomètre SHIMADZU UVmini 1240. ....	33
Figure 21 : Courbe d'étalonnage du colorant bleu de méthylène. ....	36
Figure 22 : Verveine citronnelle. ....	37
Figure 23 : Feuilles de la verveine citronnelle avant l'adsorption du BM. ....	37
Figure 24 : Feuilles de la verveine citronnelle après l'adsorption du BM. ....	37
Figure 25 : Variation du $pH_f - pH_i$ en fonction du $pH_i$ . ....	39
Figure 26: Diffractogrammes de la verveine citronnelle avant et après l'adsorption du bleu de méthylène. ....	42
Figure 27 : Spectres FTIR de la verveine citronnelle avant (en noir) et après (en rouge) adsorption du bleu de méthylène. ....	45

Figure 28 : Analyses ATG des feuilles de la verveine citronnelle. ....	46
Figure 29 : Analyses DSC des feuilles de la verveine citronnelle. ....	47
Figure 30: Variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact et de la concentration initiale de l'adsorbat.....	50
Figure 31: Variation du rendement d'adsorption en fonction du temps de contact et de la concentration initiale de l'adsorbat.....	51
Figure 32: Variation de la capacité et du rendement d'adsorption en fonction du pH. ....	52
Figure 33: Variation du rendement et de la capacité d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant.....	54
Figure 34: Variation du rendement et de la capacité d'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation.....	55
Figure 35: Variation de la capacité et du rendement d'adsorption en fonction de la concentration du NaCl en solution.....	56
Figure 36: Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale du BM à différentes températures. ....	58
Figure 37: Variation du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale du BM à différentes températures. ....	58
Figure 38: Représentation graphique des résultats expérimentaux par le modèle pseudo-premier ordre. ....	59
Figure 39: Représentation graphique des résultats expérimentaux par le modèle pseudo-second ordre. ....	60
Figure 40: Représentation graphique des résultats expérimentaux par le modèle de diffusion intra-particulaire. ....	61
Figure 41: Isotherme d'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle.....	62
Figure 42: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir. ....	63
Figure 43: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.....	64
Figure 44: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.....	64
Figure 45: Variation du $\ln K_d$ en fonction du $1/T$ . ....	66
Figure 46: Une solution du BM $C=60$ mg/L avant et après adsorption par les feuilles de la verveine citronnelle. ....	67

# Liste des tableaux

## Liste des tableaux

Tableau 1. Classification chimique de quelques colorants.....	8
Tableau 2. Exemples des colorants classifiés selon leur charge. ....	9
Tableau 3. Quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. ....	15
Tableau 4. Variation de la surface spécifique et du volume poreux en fonction de la porosité d'un adsorbant donné.....	20
Tableau 5. Principales caractéristiques du bleu de méthylène. ....	31
Tableau 6. Composition élémentaire de la verveine citronnelle avant et après adsorption du bleu de méthylène.....	43
Tableau 7. Valeurs des constantes caractéristiques du modèle pseudo-premier ordre. ....	59
Tableau 8. Valeurs des constantes caractéristiques du modèle pseudo-second ordre.....	60
Tableau 9. Valeurs des constantes caractéristiques du modèle de diffusion intra-particulaire.	61
Tableau 10 : Valeurs des constantes des modèles du Langmuir, Freundlich et Temkin. ....	65
Tableau 11 : Valeurs de quelques paramètres thermodynamiques pour le système d'adsorption BM-Feuilles de verveine citronnelle. ....	66

# **Table des matières**

## Table des matières

Page de garde.	
Dédicace.	
Remerciements.	
Liste des figures.	
Liste des tableaux.	
Table des matières.	
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	
I. La pollution de l'eau .....	3
I.1. Les métaux .....	4
I.2. Les polluants organiques.....	4
I.3. Les contaminants émergents .....	5
I.4. Les polluants radioactifs .....	5
II. Généralités sur les colorants .....	5
II.1. Les types des colorants.....	5
I.1.1. Les colorants naturels .....	5
I.1.2. Les colorants synthétiques .....	6
II.2. Classification des colorants .....	6
II.2.1. Selon leur structure chimique .....	6
II.2.2. Selon leur charge .....	8
II.2.2.1. Les colorants ioniques.....	8
II.2.2.2. Les colorants non ioniques .....	9
II.3. Toxicité des colorants.....	9
II.3.1. Effets sur la santé humaine .....	9

II.3.2. Effets sur l'environnement .....	10
III. Procédés de traitement des eaux colorés .....	10
III.1. Les méthodes physiques.....	11
III.2. Les méthodes chimiques .....	12
III.3. Les méthodes biologiques .....	13
III.4. Les méthodes combinées.....	13
IV. Généralités sur l'adsorption .....	13
IV.1. Types d'adsorption .....	14
IV.1.1. L'adsorption physique.....	14
IV.1.2. L'adsorption chimique .....	14
IV.2. Facteurs influençant le mécanisme d'adsorption.....	15
IV.2.1. Le temps de contact.....	15
IV.2.2. La température .....	15
IV.2.3. La vitesse d'agitation .....	16
IV.2.4. La granulométrie de l'adsorbant .....	16
IV.2.5. La masse de l'adsorbant.....	16
IV.2.6. La concentration de l'adsorbat.....	16
IV.2.7. Le pH de la solution .....	16
IV.3. Le mécanisme d'adsorption.....	16
IV.4. Classification des adsorbants .....	18
IV.4.1. Les adsorbants à base de carbone .....	18
IV.4.2. Les adsorbants contenant de l'oxygène .....	18
IV.4.3. Les biosorbants .....	19
IV.4.3.1. Caractéristiques des biosorbants .....	20
IV.4.3.2. Activation des adsorbants.....	21
IV.5. Cinétique d'adsorption.....	21
IV.5.1. Modèle pseudo-premier ordre (Lagergren).....	21

IV.5.2. Modèle pseudo-deuxième ordre (Ho et McKay) .....	22
IV.5.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire .....	22
IV.6. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	23
IV.6.1. Modèle de Freundlich .....	23
IV.6.2. Modèle de Langmuir .....	24
IV.6.3. Modèle de Temkin .....	25
IV.6.4. Le modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) .....	25
IV.7. La thermodynamique de l'adsorption .....	26

## **Chapitre II : Préparation et caractérisation de l'adsorbant et de l'adsorbat**

I. Matériel .....	28
II. Préparation et caractérisation de l'adsorbat et de l'adsorbant .....	30
II.1. L'adsorbat (le bleu de méthylène).....	30
II.1.1. Préparation des solutions mères et filles du bleu de méthylène : .....	32
II.1.2. Spectroscopie UV-Visible .....	33
II.2. L'adsorbant.....	37
II.2.1. Préparation des feuilles de la verveine citronnelle .....	37
II.2.2. Caractérisation de l'adsorbant .....	38
II.2.2.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant.....	38
a) pH de point de charge nulle ( $pH_{Pzc}$ ) .....	38
b) Taux d'humidité .....	39
c) Titration de Boehm .....	40
II.2.2.2. Caractéristiques spectrales de l'adsorbant .....	40
a) Diffraction des rayons X (DRX) .....	41
b) La fluorescence des rayons X (FX) .....	42
c) La spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	43
d) Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	45
e) La calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	45

### **Chapitre III : Adsorption du BM sur la verveine citronnelle**

I. Test d'adsorption.....	48
II. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle .....	49
II.1. Influence du temps de contact et la concentration initiale du BM .....	49
II.2. Influence du pH de la solution .....	51
II.3. Influence de la masse d'adsorbant.....	53
II.4. Influence de la vitesse d'agitation.....	54
II.5. Influence de la force ionique .....	55
II.6. Influence de la température .....	57
III. Modélisation de l'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle .....	59
III.1. Etude cinétique de l'adsorption .....	59
III.2. Etude des isothermes d'adsorption .....	62
IV. Etude thermodynamique.....	65
V. Conclusion .....	66
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>68</b>

Références bibliographiques.

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Il est certain que le développement industriel a contribué à l'amélioration de la qualité de vie des êtres humains. Cependant, ce développement a engendré une importante pollution de l'eau due à divers contaminants industriels, causant des dommages à l'environnement et aux organismes vivants [1].

Etant donné que l'eau est essentielle à la vie, sa pollution représente l'une des menaces les plus sérieuses pour l'écosystème [2]. Cette pollution peut être définie comme étant l'introduction de substances toxiques, sous forme dissoute ou de dépôt, dans les cours d'eau tels que les lacs, les rivières ou les océans.

La rareté des ressources en eau et la pollution des milieux aquatiques deviennent de plus en plus graves à cause de l'utilisation abusive de l'eau et du non-traitement en temps voulu. En outre, les industries ont de plus en plus besoin d'eau pour fonctionner à cause de la croissance de l'économie mondiale. Pour faire face à ce problème, les usines doivent trouver des moyens pour fabriquer leurs produits tout en gaspillant moins d'eau et en polluant moins [3]. Par exemple, dans l'industrie textile qui est l'une des industries les plus consommatrices d'eau et les plus polluantes au monde, la plus part des processus de production (le dégraissage, le lavage, la teinture..) consomme de grandes quantités d'eau douce et rejettent des volumes importants d'effluents colorés et fortement concentrés en composés organiques [4]. Cela nuit aux organismes vivants aquatiques, tant végétaux qu'animaux, et peut contaminer les sources d'eau potable provoquant ainsi des maladies d'origine hydrique chez l'homme.

Le développement de technologies de traitement des eaux pour réduire la pollution aquatique représente un défi pour les chercheurs surtout en raison de la difficulté à éliminer les colorants synthétiques à base de structures aromatiques complexes par les technologies de traitement traditionnelles. L'adsorption et plus particulièrement « la biosorption » est l'une des techniques les plus utilisées pour l'élimination des polluants dans l'eau de manière économique et respectueuse de l'environnement [5]. La biosorption qui utilise des matériaux de biomasse naturelle comme adsorbants, est une méthode qui a un double intérêt : valoriser les déchets agricoles et autres et éliminer les colorants, les métaux lourds et les composés phénoliques ou autres des eaux. Divers matériaux d'origine agricole ont récemment été utilisés en tant qu'adsorbants dans différents travaux publiés dans la littérature en particuliers par les équipes

## Introduction générale

---

du laboratoire LTMGP. On peut citer les exemples de la caroube [1], les peaux d'orange et de banane [6], de la sciure et les écorces de bois [7], de grenade et de figues de barbarie [8], de fèves [9], et les pelures de pomme de terre [10], etc.

Dans ce travail, nous présentons l'étude de l'élimination d'un colorant synthétique, le bleu de méthylène en solution aqueuse, en utilisant la méthode d'adsorption par un biosorbant qui est le déchet des feuilles de la verveine citronnelle. Cette étude a pour but de traiter l'eau polluée par le bleu de méthylène d'un côté et de valoriser les déchets de la verveine citronnelle d'un autre côté. Pour mener à bien travail, les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés structurales et spectrales de l'adsorbant ont été étudiées dans un premier temps. Afin d'évaluer la performance du biosorbant utilisé, nous avons étudié plusieurs facteurs influençant le processus, la cinétique et les isothermes d'adsorption.

Ce mémoire est composé d'une introduction générale, d'une synthèse bibliographique, d'une étude expérimentale, composée de deux chapitres, qui concerne l'adsorption du bleu de méthylène sur les feuilles de la verveine citronnelle et d'une conclusion générale.

# **Chapitre I**

### Chapitre I : Synthèse bibliographique

L'eau est une substance chimique, de formule chimique  $H_2O$ , composée de deux atomes d'hydrogène liés à un atome d'oxygène et qui a la capacité de dissoudre un large éventail de substances en raison de sa nature polaire, ce qui la rend essentielle pour divers processus biologiques et chimiques. L'eau est essentielle à la vie sur terre. Elle est nécessaire à la survie des êtres vivants qu'ils soient humains, animaux, plantes ou autres organismes, au bon fonctionnement des écosystèmes et à la production alimentaire. De plus, elle joue un rôle crucial dans la santé humaine, en assurant une bonne hydratation et en contribuant à la prévention des maladies [11].

L'activité humaine et industrielle conduit à la pollution de l'eau par divers contaminants tels que les pesticides, les rejets pharmaceutiques et les colorants. La prise d'une eau contaminée ou la consommation d'aliments aquatiques qui ont accumulés ces contaminants peut entraîner des risques importants pour la santé humaine [11]. Cependant, l'eau polluée peut être traitée afin de la réutiliser dans différents domaines en particuliers dans le domaine agricole et comme eau de refroidissement dans certains processus industriels par exemple. Pour cela, plusieurs techniques existent à l'exemple des techniques membranaires, de la photocatalyse et de l'adsorption sur un solide. La biosorption est une technique qui utilise des déchets d'origines diverses comme les déchets agricoles [12, 13, 14, 15].

#### **I. La pollution de l'eau**

Les polluants qui pénètrent dans les milieux aquatiques peuvent provenir de diverses sources telles que les activités humaines qui incluent les industries de différents types, l'extraction des métaux et les recherches nucléaires, comme ils peuvent être d'une source naturelle comme les gaz émis par les volcans qui se mélangent plus tard avec l'eau [1].

La pollution est à l'origine de la dégradation de l'apparence du milieu naturel (Figures 1 et 2).



**Figure 1 :** Source d'eau avant la pollution.



**Figure 2 :** Milieu aquatique pollué.

Il existe plusieurs types des polluants qui peuvent contaminer une eau et la rendre non-potable. Nous pouvons citer les métaux, les polluants organiques, les contaminants émergents et les polluants radioactifs.

### **I.1. Les métaux**

Les métaux polluants présents dans l'eau comprennent le plomb (Pb), le mercure (Hg), le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le cadmium (Cd) et l'arsenic (As), etc. Ces métaux sont lourds et peuvent pénétrer dans l'eau de diverses manières comme ils peuvent provoquer de graves problèmes de santé chez les humains. Les activités industrielles telles que les rejets d'usines et la combustion de combustibles fossiles, les activités minières où les métaux sont extraits du sol puis infiltrés dans les cours d'eau, la corrosion des canalisations et infrastructures métalliques, les pratiques agricoles utilisant des pesticides et des engrais contenant des métaux sont considérées comme des sources majeures de la présence des métaux dans l'eau [11].

### **I.2. Les polluants organiques**

Les polluants organiques sont principalement constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène et possiblement d'autres atomes tels que l'oxygène, l'azote ou les halogènes [5]. Les polluants organiques, substances d'origine naturelle ou synthétique, tels que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), Polychlorobiphényles (PCB), le trichloroéthylène (TCE) et le perchloroéthylène (PCE) contaminent l'environnement et représentent un danger pour les écosystèmes et la santé humaine. Leur persistance et leur toxicité font d'eux une menace importante. Les sources courantes de pollution organique, incluant les activités industrielles, les eaux de ruissellement agricoles, la mauvaise gestion des déchets et les émissions des véhicules, contribuent à la contamination de l'environnement [11].

## **I.3. Les contaminants émergents**

Les contaminants émergents font référence à des polluants qui ont été récemment identifiés ou qui sont devenus préoccupants en raison de leurs impacts potentiels sur l'environnement et la santé. Ils représentent les colorants, les produits pharmaceutiques, cosmétiques, etc. Ces contaminants peuvent influencer sur la santé humaine et environnementale même à des concentrations inférieures à  $10^{-9}$  g/L et ils peuvent même entraîner des altérations génétiques de l'ADN [11].

## **I.4. Les polluants radioactifs**

Les polluants radioactifs tels que l'uranium, le strontium et le césium peuvent contaminer les sources d'eau par le biais d'activités telles que l'extraction, le broyage de minerais d'uranium et les processus du cycle du combustible nucléaire. Les polluants radioactifs, en particulier le strontium-90 ( $^{90}\text{Sr}$ ), peuvent être largement dispersés dans les eaux souterraines à proximité des installations nucléaires, entraînant la contamination des sources d'eau. Le  $^{90}\text{Sr}$  peut s'accumuler dans les os augmentant le risque de cancer des os et de leucémie [11].

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

Les colorants sont des substances chimiques, organiques et solubles. Leur capacité à imprégner un substrat de couleur est due à la présence de groupes chromophores dans leurs structures moléculaires. Cependant, leur capacité à se lier et à se fixer aux matériaux dépend des groupes auxochromes, de nature polaire, qui peuvent s'attacher aux groupes polaires des fibres textiles. La forte solubilité des colorants dans l'eau rend leur élimination difficile avec les méthodes traditionnelles [3].

### **II.1. Les types des colorants**

On distingue deux types de colorants selon leur origine. Ils peuvent être naturels ou synthétiques.

#### **I.1.1. Les colorants naturels**

Les colorants naturels sont obtenus à partir de sources naturelles, telles que les insectes, les coquillages et les plantes (Figure 3). Il y a eu récemment un regain d'intérêt pour les teintures textiles naturelles en raison de leur nature renouvelable et de leur faible impact environnemental [3].

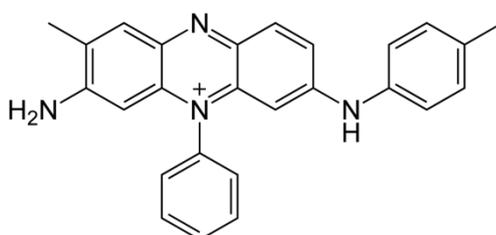


**Figure 3 :** Colorants extraits à partir de légumes.

### I.1.2. Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques sont synthétisés et produits au niveau des laboratoires et sont largement utilisés industriellement [3].

La mauvéine (Figure 4), synthétisée en 1850, est le premier colorant textile synthétique commercialement efficace et depuis des études plus structurées des teintures pour textile ont permis d'approfondir les connaissances sur les colorants et leurs structures chimiques [16].



**Figure 4 :** Structure chimique de la Mauvéine.

### II.2. Classification des colorants

On distingue deux sortes de classifications : une classification basée sur la structure chimique et une autre basée sur la charge.

#### II.2.1. Selon leur structure chimique

Les colorants peuvent être classés selon leurs structures chimiques c'est-à-dire selon leurs nomenclatures et cela inclue le type et le nombre d'atomes, les fonctions et les types de liaisons présentes dans les molécules de colorants [17]. On trouve les colorants :

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

- azoïques (azo) : Ces colorants sont caractérisés par la présence de groupes azo (-N=N-) dans leur molécule. Ils représentent jusqu'à 70 % des colorants utilisés et constituent la classe chimique de colorants la plus importante [17].
- triaryl-Méthane : Ces colorants sont des composés chimiques synthétiques contenant du triphénylméthane comme molécule de support. Ils sont largement utilisés pour des applications biotechnologiques [18].
- anthraquinones : Ces colorants sont généralement incolores mais peuvent devenir bleus à rouges en incorporant des groupes donneurs d'électrons tels que l' amino ou l'hydroxy à certaines positions de la molécule. Ils peuvent être d'origine naturelle ou synthétique et sont souvent utilisés dans les colorants réactifs et dispersés [17].
- hétérocycliques : Cette catégorie de colorants comprend des structures hétérocycliques telles que la pyridine, la quinoléine, etc. Ces colorants ont des applications spécifiques et peuvent avoir des propriétés en relation avec des molécules biologiques telles que les acides nucléiques ou les protéines [18].
- phtalocyanine : Ces colorants sont des composés organiques de couleur jaunâtre solubles dans les solvants organiques. Leur structure est obscure, mais leurs dérivés sont toujours utilisés dans diverses applications [18].

Le tableau 1 regroupe les différentes classes de colorants selon leurs structures chimiques.

**Tableau 01.** Classification chimique de quelques colorants.

Classification chimique des colorants	Exemples
azoïques	Orange acide 7, Jaune alimentaire, Noir réactif 5, Rouge réactif 141, Rouge basique 14
triaryl-Méthane	Violet de cristal, Vert de malachite
anthraquinones	Rouge alizarine, bleu indigo, jaune d'or
hétérocycliques	Bleu de méthylène
phtalocyanine	Bleu phtalocyanine

### II.2.2. Selon leur charge

La classification des colorants selon leur charge ionique et non ionique est basée sur la présence ou l'absence de charges électriques sur leur molécule. Cette classification est importante car elle détermine la manière dont les colorants interagissent avec les fibres et les substrats ainsi que leurs propriétés de coloration et de fixation. Les principales catégories sont données ci-dessous :

#### II.2.2.1. Les colorants ioniques

Ils regroupent les colorants cationiques et les colorants anioniques.

- **Les colorants cationiques** : Ces colorants possèdent une charge positive sur leur molécule. Ils sont généralement solubles dans l'eau et ont une affinité pour les fibres ayant une charge négative, comme la laine et la soie [18].
- **Les colorants anioniques** : Ces colorants possèdent une charge négative sur leur molécule. Ils sont également solubles dans l'eau et ont une affinité pour les fibres ayant une charge positive, comme le coton et le lin [18].

### II.2.2.2. Les colorants non ioniques

Ces colorants n'ont pas de charge électrique sur leur molécule. Ils sont généralement insolubles dans l'eau et nécessitent des agents dispersants pour être utilisés. Ils sont souvent utilisés pour teindre les fibres synthétiques [18].

Dans le tableau 2, sont donnés quelques exemples de colorants cationiques, anioniques et non ioniques.

**Tableau 2.** Exemples des colorants classifiés selon leur charge.

Type de colorant	Charge	Solubilité	Affinité	Exemples
Cationique	Positive	Soluble	Fibres négatives	Bleu de méthylène, violet de cristal, vert de malachite
Anionique	Négative	Soluble	Fibres positives	Rouge alizarine, noir réactif 5, jaune d'or
Non ionique	Aucune	Insoluble	Fibres synthétiques	Colorants vat, colorants dispersés

### II.3. Toxicité des colorants

La toxicité des colorants est un sujet complexe et préoccupant car les colorants peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement.

#### II.3.1. Effets sur la santé humaine

Certains colorants peuvent provoquer des réactions allergiques et des irritations cutanées ainsi que des problèmes respiratoires comme l'asthme. Certains, comme les colorants azoïques, sont soupçonnés d'être cancérigènes et mutagènes tandis que d'autres peuvent causer des dommages à long terme aux organes internes. De plus, certains colorants peuvent affecter le système nerveux entraînant des symptômes tels que des maux de tête et des troubles de la concentration [18].

### II.3.2. Effets sur l'environnement

Les colorants rejetés dans les eaux usées polluent les écosystèmes aquatiques en réduisant la pénétration de la lumière perturbant la photosynthèse des plantes aquatiques et intoxiquant les poissons et autres animaux. Cette pollution s'étend aux sols affectant la croissance des plantes et la qualité des cultures. De plus, certains colorants peuvent s'accumuler dans les organismes vivants augmentant leur concentration dans la chaîne alimentaire et provoquant potentiellement des dommages à long terme [18,19]. La figure 5 montre un cas de poissons morts suite à la contamination de leur milieu de vie.



**Figure 5 :** Catastrophe écologique : mort de poissons à cause de la pollution de leur milieu de vie.

### III. Procédés de traitement des eaux colorés

L'écotoxicologie aquatique s'est développée afin de répondre aux dommages causés aux milieux aquatiques par les activités humaines. Pour cela, avant de consommer ou d'utiliser une eau, il est nécessaire de vérifier sa potabilité et cela se fait en effectuant quelques analyses physico-chimiques telles que la mesure du pH, la température, la teneur en ions métalliques...etc. et des analyses microbiologiques en mesurant la présence de certaines bactéries qui indiquent la contamination de cette eau. Après cela, on compare les résultats obtenus aux normes de potabilité des eaux. Si les caractéristiques de cette eau répondent aux normes, on la considère consommable, sinon un ou plusieurs procédés de traitement doivent être effectués dans le but de la rendre potable [19-20].

Le rejet des colorants dans les eaux usées est un problème environnemental majeur. Les colorants sont souvent résistants à la biodégradation et peuvent causer des dommages importants aux écosystèmes aquatiques [21].

Les techniques d'élimination des polluants tels que les colorants des eaux usées comportent des méthodes physiques, des méthodes chimiques, des méthodes biologiques et des méthodes combinées.

### III.1. Les méthodes physiques

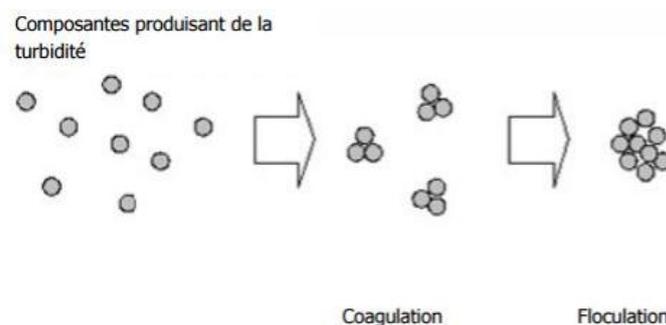
Elles regroupent le microtamisage, la coagulation et la floculation, la sédimentation, la filtration, l'adsorption, etc.

#### III.1.1. Le microtamisage

C'est le processus de séparation d'un liquide des impuretés qu'il contient à travers un tissu constitué de fils ou de fibres ou à travers une membrane poreuse. Lors de ce processus, les particules solides sont soit directement piégées par les ouvertures du tissu soit indirectement par les matières solides qui s'y accumulent. La taille des mailles d'un microtamis est inférieure à 150  $\mu\text{m}$  [20].

#### III.1.2. La Coagulation et la floculation

La coagulation et la floculation (Figure 6) sont deux procédés successifs permettant d'éliminer les particules colloïdales en suspension qui causent la turbidité d'une eau. La coagulation est basée sur l'ajout d'un produit chimique dit « coagulant » dans le but de rassembler les particules en suspension pour former des floccs. Ensuite dans la floculation, une agitation lente sera appliquée pour favoriser le contact entre les floccs précédemment formés ce qui mène à la formation des gros-floccs qui seront par suite éliminés par les procédés de décantation et de filtration [20].



**Figure 6 :** Schéma montrant la coagulation et la floculation de particules.

### **III.1.3. La sédimentation**

Ce procédé est utilisé dans toutes les stations de traitement des eaux. Il consiste à laisser l'eau se reposer pour un temps précis pour que les matières en suspension (MES) ayant une densité supérieure à celle de l'eau précipitent dans le fond du bassin de décantation et soient éliminées plus tard par filtration [20].

### **III.1.4. La filtration**

Ce procédé physique a pour but d'éliminer les matières solides en suspension qui troublent un liquide en le faisant passer à travers des pores ce qui laisse couler le liquide et retenir les particules solides polluantes. Cette opération peut être répétée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un résultat satisfaisant [20].

### **III.1.5. L'adsorption**

L'adsorption est utilisée pour retirer d'une eau toute substance polluante non biodégradable. Pour ce faire, on utilise un adsorbant qui est caractérisé par une surface poreuse ce qui lui permet de piéger et de fixer, physiquement ou chimiquement, les particules du polluant [20]. Cette technique sera développée dans la partie consacrée aux généralités sur l'adsorption.

## **III.2. Les méthodes chimiques**

Elles comportent particulièrement les méthodes basées sur l'oxydation, la réduction et la précipitation des molécules du polluant.

### **III.2.1. L'oxydation et la réduction**

Cette méthode utilise des oxydants (chlore, ozone, peroxyde d'hydrogène) pour décomposer les molécules de colorants en produits moins toxiques. Elle utilise des réducteurs (sulfite de sodium, hydrosulfite de sodium) pour décolorer les colorants en les transformant en formes incolores [21].

IL existe aussi des techniques dites d'oxydation avancée dont fait partie la photocatalyse. Cette dernière est, par exemple, largement utilisée pour la dégradation et la minéralisation des composés organiques dangereux en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, la réduction des ions métalliques toxiques à des états non toxiques, la désactivation et la destruction des micro-organismes d'origine hydrique et la décomposition des polluants de l'air comme les composés organiques volatils.

### **III.2.2. La précipitation**

Cette méthode utilise des produits chimiques pour précipiter les colorants sous forme insoluble pour ensuite être séparés par sédimentation ou filtration [21].

### **III.3. Les méthodes biologiques**

Elles englobent le traitement biologique, la bio-augmentation et la biosorption.

#### **III.3.1. Le traitement biologique**

Cette méthode utilise des micro-organismes (bactéries, champignons) pour dégrader les colorants en produits moins toxiques [21].

#### **III.3.2. La bio-augmentation**

Cette méthode consiste à ajouter des micro-organismes spécifiques aux eaux usées pour améliorer leur capacité à dégrader les colorants [21].

#### **III.3.3. Biosorption**

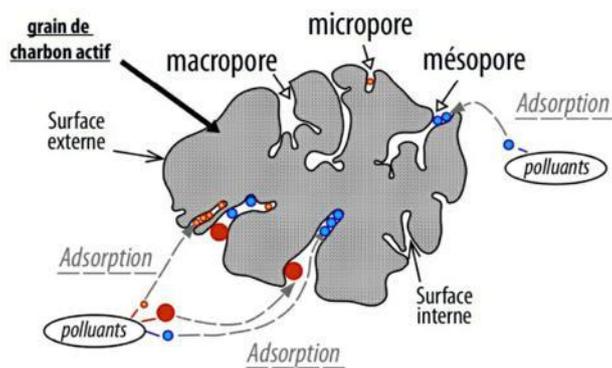
Cette méthode utilise des matériaux d'origine biologique (algues, champignons, biomasse végétale) pour adsorber les colorants à leur surface [21].

### **III.4. Les méthodes combinées**

Plusieurs méthodes peuvent être combinées pour améliorer l'efficacité de l'élimination des colorants. Par exemple, la coagulation/floculation peut être utilisée pour prétraiter les eaux usées avant un traitement biologique ou chimique ou l'adsorption peut être combinée avec un procédé d'oxydation avancée telle que la photocatalyse [21, 22].

## **IV. Généralités sur l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène de surface. C'est le pouvoir d'un solide poreux, appelé « adsorbant », de fixer sur sa surface les particules d'un gaz ou d'un liquide, appelé « adsorbat ». Cette fixation se fait grâce aux interactions liant l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [22, 23]. La figure 7 illustre le phénomène d'adsorption de polluants sur un charbon actif ayant une surface poreuse hétérogène.



**Figure 7 :** Adsorption de polluants sur un charbon actif ayant une surface poreuse hétérogène.

Le phénomène inverse de l'adsorption s'appelle « la désorption » qui implique la libération des molécules adsorbées sur la surface d'un adsorbant. Cela permet la régénération de l'adsorbant pour une utilisation continue dans le processus d'adsorption [24].

### IV.1. Types d'adsorption

Selon le type d'interactions formées, on peut distinguer deux sortes d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

#### IV.1.1. L'adsorption physique

On parle de la physisorption lorsque l'adsorbat est lié à la surface de l'adsorbant par des liaisons physiques telles que : les forces de liaisons de Van Der Waals ou les forces électrostatiques de polarisation qui se produisent dans le cas où l'adsorbat est ionisé. Ce type d'adsorption est rapide et peut s'effectuer en monocouches ou en multicouches. Les énergies dégagées lorsque l'adsorption physique a lieu sont faibles et sont comprises entre 5 et 40  $\text{KJ.mol}^{-1}$  ce qui rend les liaisons formées faciles à rompre donc le processus d'adsorption dans ce cas est réversible [22, 25].

#### IV.1.2. L'adsorption chimique

Lorsque la chimisorption a lieu, des liaisons chimiques sont formées par un échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ce genre d'interactions est très fort et dégage une énergie supérieure à 40  $\text{KJ.mol}^{-1}$ .

L'adsorption chimique est lente, difficilement réversible et s'effectue uniquement en monocouche car les liaisons chimiques se produisent entre les électrons de valence de l'adsorbant et de l'adsorbat ce qui exclue la possibilité d'adsorption en multicouches [22, 25].

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

Expérimentalement, il est possible de distinguer entre les deux types d'adsorption en utilisant certains critères comme ceux mentionnés dans le tableau 3.

**Tableau 3.** Quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Physisorption	Chimisorption
Rapide	Lente
Liaisons physiques (faibles)	Liaisons chimiques (fortes)
Chaleur d'adsorption entre 5 et 40 KJ.mol <sup>-1</sup>	Chaleur d'adsorption supérieure à 40 KJ.mol <sup>-1</sup>
Adsorption en monocouche ou multicouches.	Adsorption en monocouche
Désorption facile	Désorption difficile

### IV.2. Facteurs influençant le mécanisme d'adsorption

Les facteurs influençant le processus d'adsorption sont très nombreux. On cite particulièrement le temps de contact, la température, la vitesse d'agitation, la granulométrie de l'adsorbant, la masse de l'adsorbant, la concentration de l'adsorbat, le pH de la solution, etc. Une étude approfondie des relations entre les conditions expérimentales et la quantité de polluant adsorbée est nécessaire pour déterminer les conditions optimales pour un système adsorbat/adsorbant donné [26].

#### IV.2.1. Le temps de contact

C'est la durée pendant laquelle l'adsorption d'un composé se produit sur un adsorbant [27]. C'est un paramètre important à prendre en compte dans l'étude et l'optimisation des processus d'adsorption. Il se traduit généralement par une augmentation de l'adsorption jusqu'à atteindre un équilibre et peut être ajusté pour maximiser l'adsorption et minimiser le temps de traitement [25].

### **IV.2.2. La température**

L'effet de la température sur le processus d'adsorption dépend de la nature de cette dernière. L'adsorption est endothermique si la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température ce qui veut dire que le système consomme de la chaleur et elle est exothermique si sa capacité diminue avec l'augmentation de la température c'est-à-dire il y a un dégagement de chaleur au cours de ce processus [25].

### **IV.2.3. La vitesse d'agitation**

L'agitation est un paramètre important à prendre en compte lors de l'adsorption. Une agitation plus importante favorise le transfert de masse de l'adsorbat vers la surface de l'adsorbant ce qui accélère l'adsorption [25, 28].

### **IV.2.4. La granulométrie de l'adsorbant**

La granulométrie, c'est-à-dire la taille des particules d'un adsorbant, a un impact significatif sur l'efficacité de l'adsorption. Des particules plus petites offrent une surface totale plus importante pour l'adsorption ce qui augmente la capacité d'adsorption globale. Les adsorbats peuvent diffuser plus rapidement vers les sites d'adsorption à l'intérieur des pores des particules plus petites ce qui accélère la cinétique d'adsorption. [28].

### **IV.2.5. La masse de l'adsorbant**

C'est un paramètre à considérer lors du processus d'adsorption. Généralement, les taux d'élimination d'un adsorbant augmentent avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant utilisée et cela est dû à la disponibilité des sites de fixation supplémentaires [26].

### **IV.2.6. La concentration de l'adsorbat**

Une concentration plus élevée conduit généralement à une adsorption plus importante. Cela peut être attribué au fait que des concentrations initiales plus élevées offrent une plus grande quantité d'adsorbat disponible pour interagir avec les sites actifs sur les surfaces des adsorbants ce qui conduit à atteindre l'équilibre d'adsorption plus vite [29].

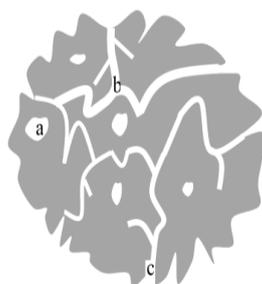
### **IV.2.7. Le pH de la solution**

Ce facteur joue un rôle important dans le taux d'élimination d'adsorbat. Des études ont montré que des valeurs de pH spécifiques favorisent une meilleure adsorption [26].

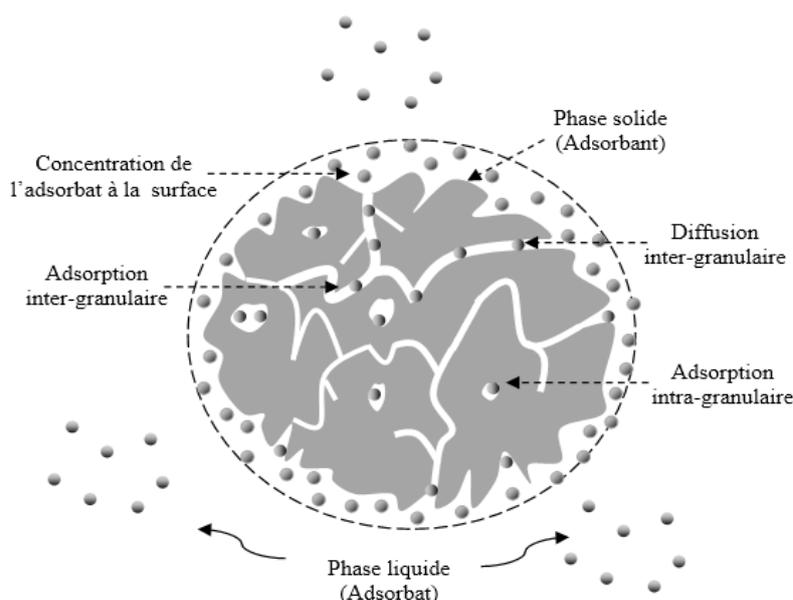
### IV.3. Le mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption est un processus complexe qui dépend de plusieurs facteurs, notamment la nature de l'adsorbat, la nature de l'adsorbant et des conditions expérimentales telles que le pH et la température [25].

L'adsorption d'un polluant sur un solide est un processus qui implique plusieurs étapes successives. D'abord, l'adsorbat doit se déplacer de la phase liquide vers la surface du solide, puis se concentrer à l'interface entre les deux phases. Ensuite, il diffuse sur la surface externe du solide avant d'être adsorbé sur les parois des pores intergranulaires (surface externe) ou/et des pores intragranulaires (surface interne) (figure 8). Enfin, les molécules d'adsorbat peuvent être désorbées et diffuser loin du solide [22]. Les différentes étapes du processus d'adsorption sont montrées sur la figure 9.



**Figure 8 :** Topologie d'un matériau poreux : pore intragranulaire (a), pore intergranulaire (b) et surface externe (c) [22].



**Figure 9 :** Processus d'adsorption d'un polluant (adsorbat) sur un solide (adsorbant) [22].

### IV.4. Classification des adsorbants

Les adsorbants les plus fréquemment utilisés sont répartis en plusieurs classes et comportent les adsorbants à base de carbone, les adsorbants contenant de l'oxygène et les biosorbants.

#### IV.4.1. Les adsorbants à base de carbone

**Le charbon actif :** C'est un matériau poreux qui possède une surface interne très développée. Il est obtenu en carbonisant des matières organiques, comme le bois, la noix de coco ou le charbon de bois, puis en les activant. L'activation consiste à créer des pores dans le matériau carbonisé ce qui augmente sa surface interne et sa capacité d'adsorption [31].

**Le graphite :** C'est un matériau à base de carbone composé de couches planes d'atomes de carbone. Sa structure et sa composition lui confèrent des propriétés adsorbantes et conductrices qui varient en fonction du type de graphite. Il peut être utilisé pour adsorber divers contaminants, notamment dans la purification de l'eau ainsi que dans des applications industrielles et électroniques [32, 33].

#### IV.4.2. Les adsorbants contenant de l'oxygène

**Le gel de silice :** C'est un matériau polyvalent constitué d'un réseau tridimensionnel de groupes silanol (Si-OH) et siloxane (Si-O-Si). Cette structure lui confère une grande surface spécifique et des propriétés d'adsorption remarquables. Le gel de silice est capable de retenir des molécules sur sa surface grâce à la présence de groupes silanol et siloxane qui peuvent former des liaisons hydrogène avec les molécules adsorbées [34].

**Les zéolites :** Les zéolites naturelles sont des minéraux aluminosilicates poreux dotés d'excellentes propriétés physicochimiques. Les matériaux à base de zéolites ont un énorme potentiel comme adsorbants grâce à leur structure poreuse, leur capacité d'échange ionique, leur grande surface spécifique et leur stabilité chimique [29]. Les zéolites sont fabriquées par synthèse hydrothermale à des températures de 373 à 473 K, sous pression autogène [35].

Les zéolithes se présentent sous forme d'un assemblage de structures tétraédriques et leur formule chimique générale est [36] :



Où :

- M représente un ou plusieurs cations métalliques. Ceux-ci peuvent être alcalins comme le sodium ( $\text{Na}^+$ ), le potassium ( $\text{K}^+$ ) ou le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ou d'autres cations métalliques comme  $\text{Ba}^{2+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$ .
- X représente le nombre de tétraèdres d'alumine ( $\text{AlO}_2$ ) dans la structure.
- n représente le nombre de charges positives totales apportées par les cations.
- Y représente le nombre de tétraèdres de silice ( $\text{SiO}_2$ ) dans la structure.
- Z représente le nombre de molécules d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) présentes dans la structure.

**Les argiles :** L'argile est une matière naturelle issue de roches sédimentaires, caractérisée par sa petite taille (2 à 4  $\mu\text{m}$ ) et sa structure cristallographique [37]. Les principaux éléments chimiques présents dans les argiles sont le silicium, l'aluminium, l'oxygène et d'autres éléments mineurs comme le fer, le magnésium et le potassium [38].

Les argiles sont des matériaux d'adsorption efficaces en raison de leurs surfaces spécifiques importantes, de leur capacité à être modifiées pour cibler des polluants spécifiques, de leur stabilité thermique et de leur faible coût [38].

#### IV.4.3. Les biosorbants

Un biosorbant est un matériau d'origine biologique utilisé pour adsorber des substances, généralement des polluants, à partir d'une solution liquide ou gazeuse [21]. Ils sont dérivés de sources naturelles comme les algues, les champignons, les coquillages, la biomasse végétale, etc.

**Les algues :** Les algues brunes, rouges et vertes sont utilisées pour adsorber les métaux lourds, les colorants et les pesticides [39].

**Les champignons :** Les champignons sont utilisés pour adsorber les métaux lourds, les colorants et les pesticides [40].

**Les coquillages :** Les coquilles d'huîtres, de moules et de crabes peuvent être utilisées pour adsorber les métaux lourds [41].

**La biomasse végétale :** Les résidus agricoles comme la paille de riz, les coques de noix, les écorces d'agrumes, etc., peuvent être utilisés comme biosorbants pour l'adsorption de divers polluants et le traitement des eaux contaminées [12].

### IV.4.3.1. Caractéristiques des biosorbants

La performance d'un solide biosorbant peut être évaluée en considérant plusieurs caractéristiques telles que la capacité d'adsorption, la porosité, la surface spécifique, la sélectivité, la recyclabilité, le coût, etc.

- **La capacité d'adsorption** : Elle représente la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant pour une température donnée [22].

- **La porosité** : Cette grandeur physique est définie comme étant une fraction du volume de vide sur le volume total d'un adsorbant. On distingue trois types de pores, classés selon leurs tailles [22] :

- Les micropores de diamètres inférieurs à 25 Å ;
- Les mésopores de diamètres compris entre 25 et 500Å ;
- Les macropores de diamètres supérieurs à 500Å.

- **La surface spécifique** : Elle est définie comme étant la surface totale (interne et externe) disponible pour adsorber les molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant. Elle est exprimée en m<sup>2</sup>/g [22].

Le tableau 4 présente les grandeurs de la surface spécifique et du volume poreux en fonction de la porosité d'un adsorbant donné [22].

**Tableau 4.** Variation de la surface spécifique et du volume poreux en fonction de la porosité d'un adsorbant donné.

Porosité	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Micropores	0.2-0.6	400-900
Mésopores	0.02-0.1	20-70
Macropores	0.2-0.8	0.5-2

En plus de ces caractéristiques, d'autres propriétés peuvent caractériser un bon adsorbant en particulier sa sélectivité par rapport à certains adsorbats, sa recyclabilité et son faible coût [21].

### IV.4.3.2. Activation des adsorbants

L'activation fait référence au processus de modification des propriétés de surface des matériaux adsorbants afin d'améliorer leur capacité d'adsorption [42]. Les adsorbants sont généralement activés pour augmenter leur surface et leur porosité, qui sont des facteurs clés influençant les performances d'adsorption [22].

Les adsorbants peuvent être activés par voie chimique, physique et biologique [42] :

- **Activation chimique** : Les adsorbants peuvent être activés chimiquement lors du traitement avec des agents activants tels que des acides, des bases ou des sels, qui modifient les propriétés de surface et augmentent la capacité d'adsorption [42].
- **Activation physique** : Cette activation implique le traitement thermique à haute température généralement entre 700 et 1000°C pour éliminer les impuretés et les substances volatiles entraînant le développement des pores et une augmentation de la surface ou activation par carbonisation ou gazéification pour créer une structure poreuse adaptée à l'adsorption [22, 42].
- **Activation biologique** : Dans certains cas, les adsorbants peuvent être activés biologiquement à l'aide de microbes spécifiques tels que des bactéries acidophiles [42].

### IV.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la vitesse à laquelle un adsorbat se fixe sur un adsorbant. Elle est influencée par plusieurs facteurs, notamment la concentration de l'adsorbat, la nature de l'adsorbant et les conditions expérimentales. Les modèles cinétiques d'adsorption tels que le modèle pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-deuxième ordre et le modèle de la diffusion intra-particulaire permettent de décrire et de prédire la vitesse d'adsorption [28].

#### IV.5.1. Modèle pseudo-premier ordre (Lagergren)

Le modèle pseudo-premier ordre a été introduit par Lagergren en 1898 pour les processus d'adsorption à l'interface solide-liquide [39]. Ce modèle cinétique suppose que la vitesse du processus d'adsorption est directement proportionnelle à la différence entre la capacité d'adsorption à l'équilibre et la quantité de soluté adsorbée au temps  $t$  et que l'adsorption est réversible [22].

Ce modèle peut être représenté par son équation non-linéaire (1) et linéaire (2) suivantes :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Avec :

$q_t$  : Capacité d'adsorption au temps  $t$  en (mg/g) ;

$q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre en (mg/g) ;

$t$  : Le temps en (min) ;

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

### IV.5.2. Modèle pseudo-second ordre (Ho et McKay)

Le modèle cinétique pseudo-second ordre postule que la vitesse d'adsorption est directement proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat [44]. Ce modèle suppose qu'une chimisorption, impliquant des échanges des électrons à l'interface solide-liquide, a lieu au cours de ce processus [45].

La forme non-linéaire (3) et linéaire (4) du modèle pseudo-second ordre :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Avec :

$q_t$  : Capacité d'adsorption au temps  $t$  en (mg/g) ;

$q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre en (mg/g) ;

$k_2$  : Constante de vitesse du modèle de pseudo-second ordre en (g/mg.min) ;

$t$  : Le temps en (min).

### IV.5.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire, proposé par Weber Jr et Morris en 1963, suppose que le processus d'adsorption se produit lorsque les molécules d'adsorbat diffusent ou se dispersent dans les pores de l'adsorbant. Ce modèle est utile pour déterminer si la diffusion

intra-particulaire est l'étape limitante dans le processus d'adsorption [46]. L'équation de diffusion intra-particulaire (5) est la suivante :

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (5)$$

Avec :

$q_t$  : Capacité d'adsorption au temps  $t$  en (mg/g) ;

$k_d$  : Constante de diffusion intra-particulaire en (mg/g.min<sup>1/2</sup>) ;

$t$  : Le temps en (min) ;

$C$  : Constante reliée à l'épaisseur de la couche en (mg/g).

### IV.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des modèles mathématiques qui décrivent la relation entre la quantité d'un adsorbant adsorbée sur un adsorbant et la concentration de l'adsorbant dans la solution à une température constante. Le choix du modèle d'isotherme d'adsorption approprié dépend de la nature de l'adsorbant, de l'adsorbant et des conditions expérimentales. Il est important de comparer les données expérimentales avec les prédictions de différents modèles pour déterminer celui qui correspond le mieux aux données [18].

Voici quelques-uns des modèles d'isothermes d'adsorption les plus courants :

#### IV.6.1. Modèle de Freundlich

En 1906, Freundlich a introduit une équation empirique qui était utilisée pour illustrer un système hétérogène de sites d'adsorption non identiques. Dans ce modèle, il était supposé que chaque molécule d'adsorbant ne pouvait être adsorbée que sur un seul site d'adsorption, des interactions entre les molécules adsorbées existent et l'adsorption peut se produire en plusieurs couches [18, 21].

L'équation du modèle de Freundlich est exprimée par sa forme non-linéaire (6) et linéaire (7) suivantes :

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

Avec:

$q_e$ : Quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ;

$k_F$ : Constante de Freundlich en (L/mg) ;

$C_e$ : Concentration d'adsorbat en solution à l'équilibre en (mg/L) ;

$1/n$  : Intensité d'adsorption ou intensité d'hétérogénéité de surface. En fonction de la valeur de  $n$ , on distingue trois cas [17] :

- $0 < 1/n < 1$  : adsorption favorable ;
- $1/n = 1$  : adsorption irréversible ;
- $1/n > 1$  : adsorption défavorable.

### IV.6.2. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir illustre un système d'adsorption homogène, autrement dit, chaque site actif est occupé par un seul atome et tous les sites sont identiques et énergétiquement équivalents [17]. La théorie de Langmuir postule que chaque site de liaison possède une affinité égale, conduisant ainsi à la création d'une adsorption en monocouche [9] et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [18].

L'équation de Langmuir à l'équilibre (8) s'écrit :

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (8)$$

L'équation linéaire de Langmuir (9) s'écrit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + C_e \frac{1}{q_m} \quad (9)$$

Avec :

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ;

$q_m$  : Quantité maximale adsorbée en (mg/g) ;

$k_L$  : Constante de Langmuir en (L/mg) ;

$C_e$  : Concentration d'adsorbat en solution en (mg/L).

### IV.6.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin est un modèle isotherme qui décrit l'adsorption en supposant une distribution uniforme des énergies de liaison [47]. Ce modèle postule que l'adsorption se fait en multicouches et qu'il existe des interactions entre l'adsorbé et l'adsorbant tout en négligeant les faibles et les fortes concentrations [48].

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_m C_e) \quad (10)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln k_m + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (11)$$

Avec :

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ;

R : Constante des gaz parfaits ( $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ;

T : La température en Kelvin (K) ;

b : Constante de Temkin ;

$k_m$  : Constante de l'isotherme de Temkin en (L/g) ;

$C_e$  : Concentration d'adsorbé en solution à l'équilibre en (mg/L).

### IV.6.4. Le modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Ce modèle a été développé en 1938, il se base sur l'hypothèse que l'adsorption se fait en multicouches par adsorption physique. Ainsi que les sites actifs sont énergétiquement identiques et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules d'adsorbé [22].

Le modèle de l'isotherme d'adsorption de BET est décrit par son équation non-linéaire (12) et linéaire (13) :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{k_B \cdot C_e}{(C_s - C_e)[1 + (k_B - 1)(C_e/C_s)]} \quad (12)$$

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{k_B - 1}{k_B q_m} \cdot \frac{C_e}{C_s} + \frac{1}{k_B q_m} \quad (13)$$

Avec :

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ;

$q_m$  : Quantité adsorbée maximale en (mg/g) ;

$k_B$  : Constante du modèle à déterminer ;

$C_e$  : Concentration de l'adsorbat en solution liquide à l'équilibre en (mg/L) ;

$C_s$  : Concentration de de l'adsorbat à la saturation en (mg/L).

### IV.7. La thermodynamique de l'adsorption

La thermodynamique est un domaine essentiel de l'étude des processus thermiques et énergétiques [43]. La détermination des paramètres thermodynamiques tels que la variation de l'énergie libre de Gibbs, de l'enthalpie standard et de l'entropie standard est nécessaire pour établir la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption [17].

#### IV.7. 1. Paramètres thermodynamiques

**Energie libre de Gibbs ( $\Delta G$ )** : L'équation de Gibbs détermine la spontanéité du processus d'adsorption. Les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}$  confirment la faisabilité et la spontanéité de l'adsorption tandis que les valeurs positives de ce paramètre indiquent la non-spontanéité du processus. [29, 49].

La variation de l'énergie libre  $\Delta G_{ads}$  dans un processus d'adsorption, à pression et température constantes [22], est donnée par la relation suivante (14) :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (14)$$

Avec :

$\Delta G_{ads}$  : Energie libre en (J/mol) ;

$\Delta H_{ads}$  : Enthalpie en (J/mol) ;

$\Delta S_{ads}$  : Entropie en (J/mol.K).

L'énergie libre d'adsorption  $\Delta G_{ads}$  peut être exprimée en fonction du coefficient de distribution  $K_d$  selon l'équation (15) :

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{ads}^0 + RT \ln K_d \quad (15)$$

A l'équilibre  $\Delta G_{ads}=0$ , l'équation (15) devient (16) :

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln K_d \quad (16)$$

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

Où :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = \Delta H^{\circ}_{\text{ads}} - T\Delta S^{\circ}_{\text{ads}} \quad (17)$$

Avec:

$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ : Energie libre standard de Gibbs en (J/mol) ;

$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ : Enthalpie standard en (J/mol) ;

$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ : Entropie standard en (J/mol.K) ;

T : Température en Kelvin (K) ;

$k_d$  : Coefficient de distribution (18);

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (18)$$

Avec :

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ;

$C_e$  : Concentration d'adsorbat en solution à l'équilibre en (mg/L).

**Enthalpie standard ( $\Delta H^{\circ}$ )** : Ce paramètre fournit des informations sur la nature endothermique ou exothermique de l'adsorption. Une valeur positive de  $\Delta H^{\circ}$  indique une adsorption endothermique (absorption de chaleur), tandis qu'une valeur négative indique une adsorption exothermique (libération de chaleur) [50].

**Entropie standard ( $\Delta S^{\circ}$ )** : Donne des informations sur le désordre au niveau de l'interface solide-liquide pendant l'adsorption [50].

Les paramètres  $\Delta H^{\circ}$  et  $\Delta S^{\circ}$  sont déterminés en utilisant l'équation de Van't Hoff (19) :

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}}{RT} \quad (19)$$

Avec :

R : Constante des gaz parfaits ( $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

En traçant  $\ln K_d$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ , c'est-à-dire,  $\ln K_d = f(\frac{1}{T})$ , on peut obtenir  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$  et  $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$  à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement [29].

# **Chapitre II**

## Chapitre II : Préparation et caractérisation de l'adsorbant et de l'adsorbat

Notre étude est basée sur l'exploitation des feuilles de verveine citronnelle en tant que biosorbant pour le traitement des eaux polluées par le bleu de méthylène. Ce chapitre est dédié à la préparation des solutions d'adsorbat qui est le bleu de méthylène ainsi qu'à la préparation et la caractérisation de l'adsorbant constitué de feuilles de verveine citronnelle. Les analyses physico-chimiques et spectrales sont très importantes pour déterminer les caractéristiques de l'adsorbant lui permettant de fixer les molécules d'adsorbat et comprendre par suite le mécanisme mis en jeu dans l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles de la verveine citronnelle.

### I. Matériel utilisé

Afin de réaliser nos manipulations, nous avons fait appel à un matériel varié en particulier :

➤ **Une plaque agitatrice magnétique chauffante :**

Le chauffage et l'agitation des solutions a été fait sur une plaque chauffante agitatrice de la marque STUART (figure 10).



**Figure 10 :** Plaque agitatrice chauffante.

➤ **Une balance analytique**

Toutes les pesées ont été faites sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, d'une précision de  $\pm 0,001$  mg (figure 11).



**Figure 11 :** Balance analytique.

### ➤ Un thermomètre

La surveillance des températures lors du lavage et lors de l'étude de l'effet de la température est faite avec des thermomètres en verre à liquide rouge (figure 12).



**Figure 12 :** Thermomètre.

### ➤ Une centrifugeuse

La séparation des constituants du mélange (adsorbant et solution du colorant) est faite avec une centrifugeuse de marque HETTICH EBA 20 à une vitesse de 6000 tours/minute pendant 7 minutes (figure 13).



**Figure 13 :** Centrifugeuse.

### ➤ Un pH-mètre

Les mesures du pH des solutions colorées ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de paillasse de la marque JENWAY d'une précision de  $\pm 0,003$ . L'ajustement du pH des solutions a été fait en ajoutant des gouttes de HCl (0,1 N) pour diminuer les valeurs du pH, et des gouttes de NaOH (0,1 N) pour les augmenter (figure 14).



**Figure 14 :** pH-mètre.

### ➤ De la verrerie

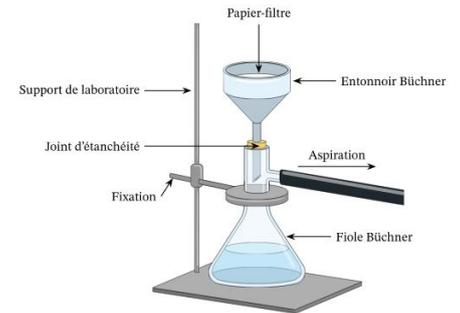
La préparation des solutions mère et diluées est faite dans des fioles jaugées, les milieux réactionnels dans des béchers, les prélèvements avec des pipettes graduées et la centrifugation dans des tubes de centrifugation (figure 15).



**Figure 15 :** Verrerie

### ➤ Un montage de filtration sous-vide

Après chaque manipulation, l'adsorbant est récupéré par filtration sous-vide qui a pour but de séparer le couple adsorbat-adsorbant de la solution (figure 16).



**Figure 16 :** Montage de filtration sous-vide.

### ➤ Une étuve

Après chaque lavage et utilisation, les matériaux et la verrerie sont séchés dans une étuve de marque BINDER FD (figure 17).



**Figure 17 :** Etuve Binder.

## II. Préparation et caractérisation de l'adsorbat et de l'adsorbant

Le couple adsorbat-adsorbant étudié dans ce travail est le bleu de méthylène-feuilles de la verveine citronnelle.

### II.1. L'adsorbat (le bleu de méthylène)

Le bleu de méthylène est un colorant synthétique cationique utilisé dans divers domaines tels que :

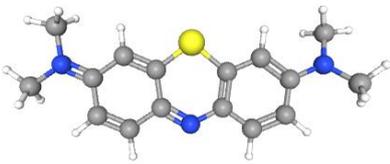
- **Coloration biologique :** Le bleu de méthylène est couramment utilisé comme colorant biologique pour visualiser des structures en microscopie, telles que les noyaux cellulaires et les mitochondries.
- **Applications médicales :** En médecine, le bleu de méthylène est utilisé comme médicament pour traiter la méthémoglobinémie, une affection caractérisée par un taux anormalement élevé de méthémoglobine dans le sang.

- **Indicateur redox** : Le bleu de méthylène sert d'indicateur redox et change de couleur en fonction de l'état d'oxydoréduction de l'environnement (sa forme oxydée est bleue et sa forme réduite est incolore). Cette propriété est utilisée dans divers essais chimiques et biologiques.
- **L'industrie textile** : Le bleu de méthylène est largement utilisé dans l'industrie textile comme colorant pour colorer des matériaux tels que le papier, le plastique, le caoutchouc, le cuir et les textiles.

L'utilisation du colorant bleu de méthylène dans les textiles soulève des inquiétudes quant à son impact environnemental, notamment en termes de pollution des eaux et de la nécessité de méthodes de traitement efficaces [13, 14, 51].

Dans le tableau 5, sont données les principales caractéristiques du bleu de méthylène.

**Tableau 5.** Principales caractéristiques du bleu de méthylène.

Nom chimique	3,7-bis(diméthylamino)-phenthiazin-5-méthylthioninium chloride
Formule chimique Masse molaire	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S 319,85 g/mol
Structure chimique	
Aspect Odeur Couleur Densité	Poudre cristalline Inodore Bleue 1,05 g/cm <sup>3</sup>
Point de fusion	170-180 °C (décomposition)
Solubilité	Soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone et le chloroforme
pH	5,0-7,0 (solution aqueuse à 1 %)
Spectre d'absorption	Maximum d'absorption à $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$

### II.1.1. Préparation des solutions mères et filles du bleu de méthylène :

#### ➤ Solution mère

La solution mère du BM (figure 18),  $C_m = 500$  mg/L, a été préparée par dissolution d'une masse  $m = 0,125$  mg de sa poudre dans 250 mL de l'eau distillée.



**Figure 18 :** Solution mère du bleu de méthylène.

La masse de la poudre du bleu de méthylène à prendre a été calculée comme suit :

$$m = C_m V \quad (20)$$

Avec :

$m$  : Masse de la poudre en (g) ;

$C_m$  : Concentration massique de la solution mère en (mg/L) ;

$V$  : Volume de la solution mère en (L).

#### ➤ Solutions filles

Les solutions filles ont été préparées par dilution de la solution mère, les volumes pris de la solution mère pour préparer des solutions filles d'un volume de 50 mL et des concentrations variées, sont calculés à l'aide de la loi de dilution (21) :

$$C_{m(1)} V_1 = C_{m(2)} V_2 \quad (21)$$

$$V_1 = \frac{C_{m(2)} V_2}{C_{m(1)}} \quad (22)$$

Avec :

$C_{m(1)}$  : Concentration massique de la solution mère en (mg/L) ;

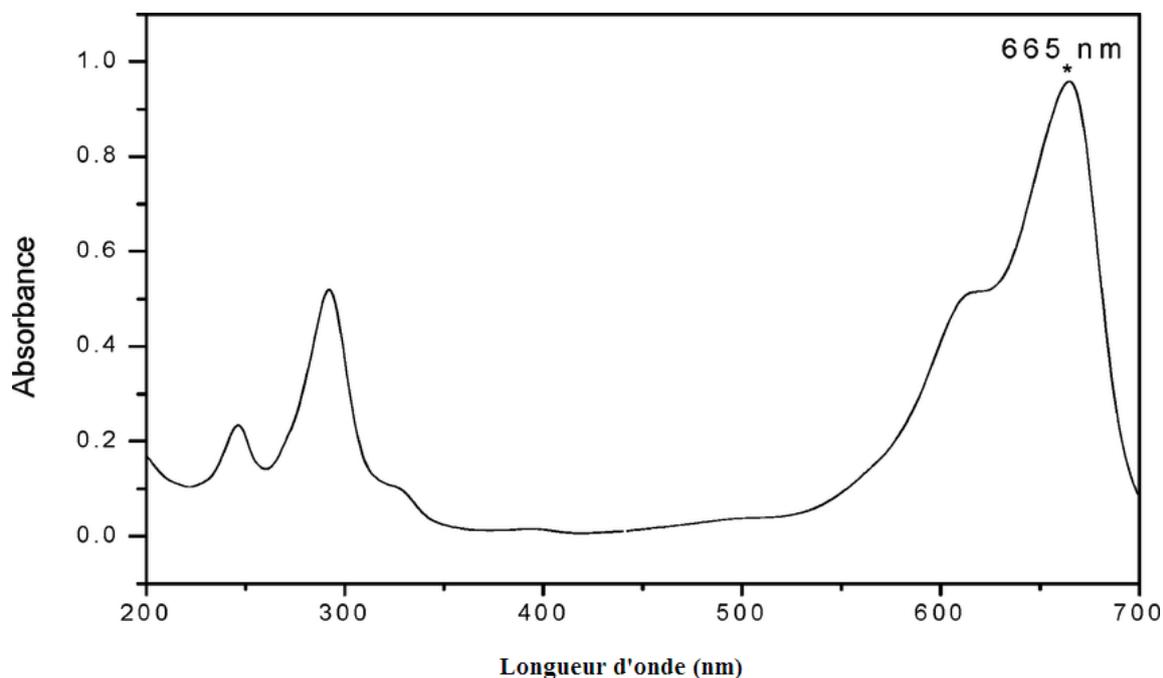
$V_1$  : Volume de la solution mère à prendre en (L) ;

$C_{m(2)}$  : Concentration massique de la solution fille en (mg/L) ;

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

### II.1.2. Dosage par spectrophotométrie UV-Visible

Dans cette étude, le bleu de méthylène (BM) a été dosé par spectrophotométrie UV-Visible. En effet, ce colorant a la capacité d'absorber la lumière blanche, dans le domaine visible, dans l'intervalle de longueurs d'onde 400 nm 800 nm donnant une absorbance maximale à  $\lambda_{\max}=665$  nm comme le montre la figure 19 [13].



**Figure 19 :** Absorbance du colorant bleu de méthylène dans le domaine UV-Visible.

Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est un appareil monochromatique de marque SHIMADZU UVmini 1240 (figure 20). Il mesure l'absorbance de solutions en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Il couvre une large plage spectrale, allant de l'ultraviolet (UV) au visible. Il est muni d'un système optique double faisceau avec une lampe de Deutérium comme source de lumière et un détecteur de diode au silicium.



**Figure 20 :** Spectrophotomètre SHIMADZU UVmini 1240.

### ➤ La transmittance (T)

La transmittance (T) est la fraction de la lumière incidente qui traverse un échantillon sans être absorbée. Elle est exprimée en pourcentage (%). Elle est exprimée par la loi de Lambert (23) :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (23)$$

Où I est l'intensité de la lumière transmise et  $I_0$  est l'intensité de la lumière incidente.

Une transmittance élevée indique que la plupart de la lumière traverse l'échantillon, tandis qu'une transmittance faible indique que l'échantillon absorbe une grande partie de la lumière [38].

### ➤ L'absorbance (A)

L'absorbance (A) est une mesure de la quantité de lumière absorbée par un échantillon à une longueur d'onde donnée. Elle est liée à la transmittance par la relation (24) suivante :

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} \quad (24)$$

Une absorbance élevée indique que l'échantillon absorbe beaucoup de lumière, tandis qu'une absorbance faible indique que l'échantillon absorbe peu de lumière [41].

### ➤ Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert est une loi fondamentale en spectroscopie qui relie l'absorbance d'une solution à la concentration de l'analyte et à la longueur du trajet optique. Elle stipule que l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'analyte et à la longueur du trajet optique. La loi de Beer-Lambert est donnée par la relation (25) [41].

$$A = \varepsilon l C_i \quad (25)$$

Avec :

A : Absorbance (sans unité) ;

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire en (L/mol.cm) ;

l : Longueur du trajet optique en (cm) ;

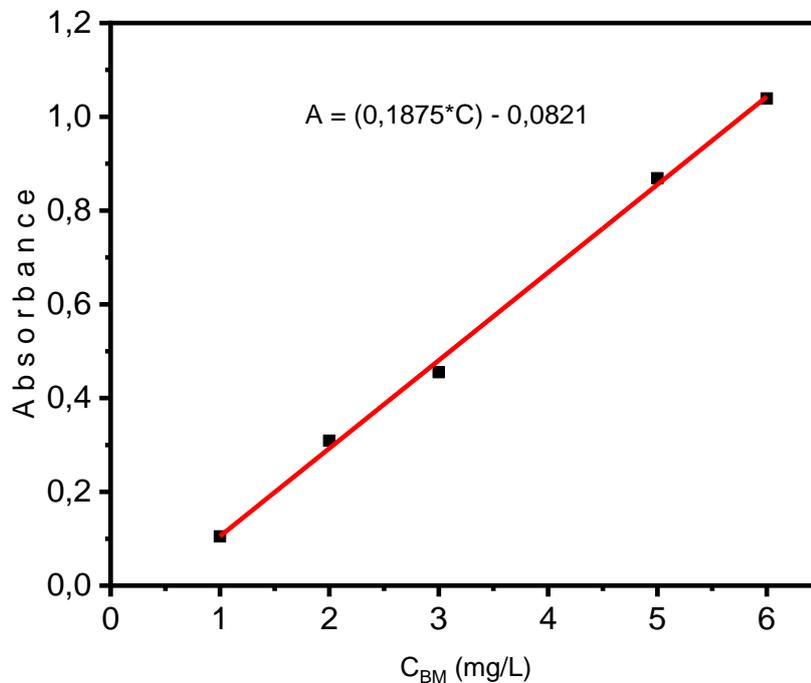
$C_i$  : Concentration molaire du composé  $i$  en (mol/L).

La loi de Beer-Lambert est vérifiée dans les conditions suivantes :

- La lumière utilisée est monochromatique ;
- Les concentrations des analytes doivent être faibles ;
- Au-delà d'une absorbance supérieure à 1, une dilution sera nécessaire pour appliquer cette loi.

Afin de suivre l'évolution de la concentration du colorant BM en solution pendant les tests d'adsorption, on trace la courbe d'étalonnage de ce dernier en mesurant l'absorbance de la solution du BM à sa longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max} = 665$  nm. La concentration du BM est calculée d'après la relation (26) déduite de l'équation de la droite de la courbe d'étalonnage montrée sur la figure 21.

$$C = \frac{A + 0,0821}{0,1875} \quad (26)$$



**Figure 21** : Courbe d'étalonnage du colorant bleu de méthylène.

### II.2. L'adsorbant

L'*Aloysia citriodora* Palau (figure 22), communément appelée « verveine citronnelle », est une plante aromatique appréciée pour son parfum intense de citron ce qui la rend utile pour aromatiser une variété de plats, boissons et infusions. La verveine citronnelle est utilisée pour ses propriétés apaisantes, digestives et antioxydantes, tandis que son huile essentielle est prisée en aromathérapie et en cosmétique [52].



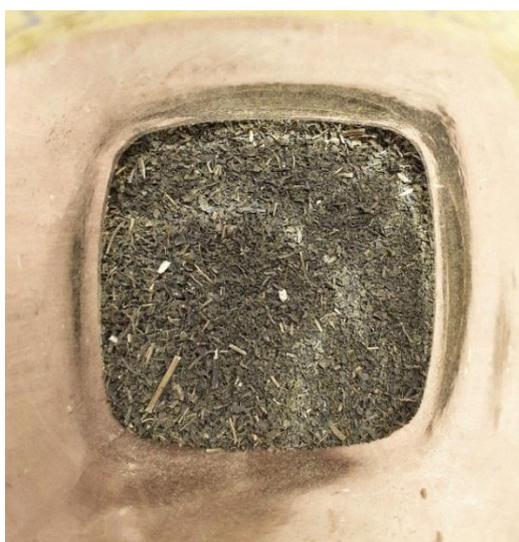
**Figure 22 :** Verveine citronnelle.

La verveine citronnelle utilisée dans ce travail est collectée de notre jardin, situé à Tala Hamza - Bejaia, utilisée comme infusion puis valorisée dans le but d'adsorber le colorant « bleu de méthylène » dans l'eau.

#### II.2.1. Préparation des feuilles de la verveine citronnelle

Les déchets de verveine ont d'abord été collectés et lavés plusieurs fois à l'eau distillée chaude (70 °C) pendant 15 minutes, jusqu'à ce que l'eau de rinçage devienne transparente. Ensuite, les feuilles de verveine ont été séchées dans une étuve à 80 °C pendant 24 heures. Enfin, elles ont été broyées pour obtenir une poudre (figure 23) qui sera ensuite utilisée comme adsorbant pour le bleu de méthylène.

La figure 24 illustre la poudre de verveine citronnelle après adsorption du BM.



**Figure 23 :** Poudre de verveine citronnelle avant l'adsorption du BM.



**Figure 24 :** Poudre de verveine citronnelle après l'adsorption du BM.

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

Pour mieux connaître les propriétés de surface de l'adsorbant qui lui permettent de fixer les molécules du bleu de méthylène sur sa surface et afin de mieux comprendre le mécanisme mis en jeu lors du processus d'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle, plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques et spectrales ont été utilisées.

#### II.2.2.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant

Les techniques physico-chimiques adoptées pour caractériser les feuilles de la verveine citronnelle sont la détermination du pH de point charge nulle, du taux d'humidité et le titrage de Boehm.

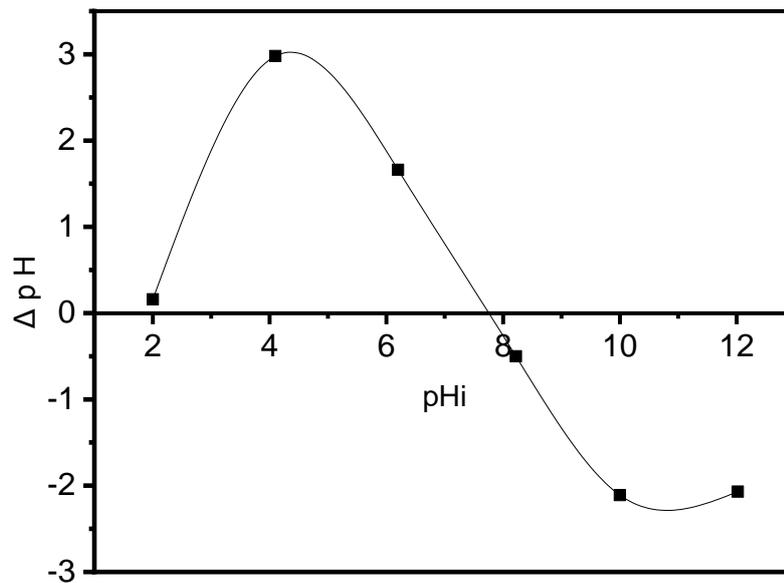
##### a) pH de point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{Pzc}}$ )

Le  $\text{pH}_{\text{Pzc}}$ , ou pH du point de charge nulle, fait référence au pH auquel la charge de la surface du matériau est neutre. Il s'agit d'un paramètre critique qui influence les propriétés de surface et la réactivité des matériaux. Il est essentiel de comprendre le  $\text{pH}_{\text{Pzc}}$  dans les processus d'adsorption car il affecte la charge de surface du matériau, influençant les interactions avec les adsorbats et la capacité d'adsorption [8, 53].

##### ➤ Mode opératoire

Des solutions de NaCl de 50 mL (0,01 N) ont été préparées puis leurs pH sont ajustés à l'aide des solutions hydroxyde de sodium (NaOH) et acide chlorhydrique (HCl) (0,01 N). Les valeurs de pH des solutions utilisées sont 2, 4, 6, 8, 10 et 12. Une masse de 0,15 g de l'adsorbant est ajoutée à chaque solution qu'on laisse sous agitation pendant 24 heures pour renforcer les interactions entre le matériau et les solutions. Après 24 heures, on mesure le pH final de chaque solution puis on calcule la différence entre ce dernier et le pH initial ( $\Delta\text{pH}$ ) pour tracer la courbe  $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ . L'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses donne le point isoélectrique. Si les valeurs du pH des solutions sont inférieures à la valeur du  $\text{pH}_{\text{Pzc}}$ , les groupes fonctionnels de la surface du matériau sont protonés par l'excès des protons  $\text{H}^+$  présents dans la solution. Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au  $\text{pH}_{\text{Pzc}}$ , les groupes fonctionnels de la surface de l'adsorbant sont déprotonés par la présence des ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  [8, 53-55].

La figure 25 présente le pH de la charge nulle de la surface des feuilles de la verveine citronnelle.



**Figure 25 :** Variation du  $\Delta\text{pH}$  en fonction du  $\text{pH}_i$ .

D'après le graphe de la figure 25, la valeur de  $\text{pH}_{\text{Pzc}}=7,79$ . On en déduit alors que la charge de la surface de la verveine citronnelle est positive lorsque le pH du milieu réactionnel est inférieur à 7,79 et négative dans les milieux où le pH est supérieur à 7,79.

#### b) Taux d'humidité

Le taux d'humidité représente la proportion de l'eau présente dans un matériau par rapport à sa masse totale, exprimée en pourcentage [56].

##### ➤ Mode opératoire

Le taux d'humidité est déterminé par le séchage de l'échantillon dans une étuve. Dans le cas de notre matériau, on place 0,5 g de l'échantillon dans un creuset en céramique, on pèse sa masse, puis on le sèche à 110 °C. Après 24 heures, on laisse l'échantillon refroidir et on le pèse à nouveau. La formule pour calculer le taux d'humidité est montrée dans l'équation (27) [56].

$$\%H = \left( \frac{M_3 - M_2}{M_1} \right) 100 \quad (27)$$

Avec :

$M_1$  : Masse initiale du matériau en (g) ;

$M_2$  : Masse du creuset rempli avant le séchage en (g) ;

$M_3$  : Masse du creuset rempli après le séchage en (g).

Le taux de l'humidité de l'adsorbant verveine citronnelle est de 9,8 %.

### c) Titrage de Boehm

Le titrage de Boehm est une méthode utilisée pour déterminer le nombre et les types de sites acides et basiques à la surface d'un matériau, en particulier les groupes oxygène, d'un matériau, ce qui permet de comprendre les propriétés de réactivité et d'adsorption. La base NaOH et l'acide HCl sont forts et réagissent successivement, avec les sites forts acides et basiques présents sur la surface du matériau [8].

#### ➤ Mode opératoire

On ajoute une masse de 0,5 g du matériau à des solutions de 50 mL d'acide chlorhydrique (HCl) et d'hydroxyde de sodium (NaOH) (0,01 N) et on laisse agiter pendant 48 heures. Après 48 heures, on filtre les deux mélanges à l'aide d'un montage de filtration sous-vide et on titre 10 mL de chaque filtrat :

- On titre le filtrat acide avec la base NaOH (0,01 N) en présence de la phénolphtaléine comme indicateur coloré jusqu'à l'apparition de la couleur rose.
- On titre le filtrat basique avec l'acide HCl (0,01 N) en présence de la phénolphtaléine comme indicateur coloré jusqu'à que le mélange sera incolore.

La phénolphtaléine est un indicateur coloré qui change de couleur selon le milieu où il se trouve ; cet indicateur est de couleur rose en milieu basique et incolore en milieu acide.

Quantité des groupements basiques est :  $183 \times 10^{-3}$  mol/g.

Quantité des groupements acides est :  $184 \times 10^{-3}$  mol/g.

### II.2.2.2. Caractéristiques spectrales de l'adsorbant

Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser notre solide bioadsorbant : la Diffraction des rayons X (DRX), la fluorescence des rayons X (FX), la spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

### a) La diffraction des rayons X (DRX)

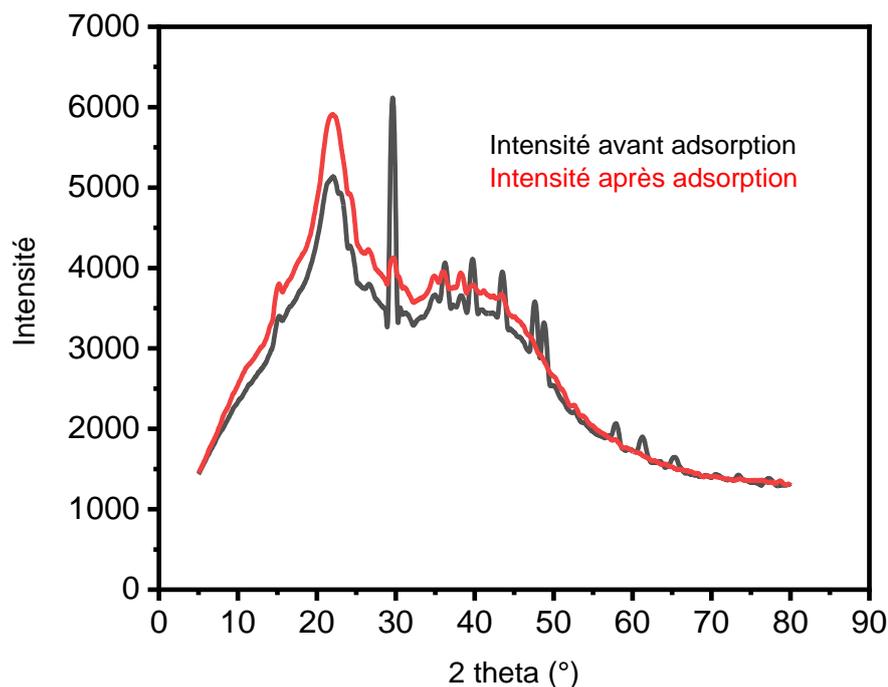
La DRX, ou diffraction des rayons X, est une puissante technique analytique non-destructive utilisée pour étudier la structure cristalline et amorphe des matériaux solides, fournissant des informations sur leur arrangement atomique et leurs propriétés. En analysant les positions et les intensités des pics de diffraction des rayons X, on peut identifier les différentes phases présentes dans le matériau [57-59].

Les diffractogrammes de la verveine citronnelle avant et après adsorption du bleu de méthylène obtenus sont montrés dans la figure 26.

En général, les résidus agricoles sont amorphes [60]. Il est connu que la lignocellulose correspond à la matière sèche des plantes, composée de deux types de polymères glucidiques, la cellulose et l'hémicellulose, ainsi que d'un polymère riche en aromatiques appelé lignine. Par l'utilisation de la DRX, il est possible de déterminer la cristallinité de la biomasse [51].

La cellulose présente un alignement parallèle et une structure cristalline due aux liaisons hydrogène et aux interactions de Van Der Waals entre les molécules voisines, tandis que la lignine et l'hémicellulose sont amorphes [61].

La figure ci-dessous, démontre une structure amorphe du matériau et une faible cristallinité. Le composant cellulosique cristallin caractéristique peut être identifié par trois pics à des valeurs de  $2\theta$  d'environ  $15^\circ$ ,  $22^\circ$  et  $29^\circ$  [62].



**Figure 26 :** Diffractogrammes de la verveine citronnelle avant et après l'adsorption du bleu de méthylène.

### **b) La fluorescence des rayons X (FX)**

La spectrométrie de fluorescence X est couramment utilisée en analyse pour obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur la composition élémentaire de divers mélanges. Cette méthode est non destructive et permet d'examiner rapidement des échantillons [63].

Les résultats de l'analyse FX pour l'adsorbant verveine citronnelle avant et après adsorption du bleu de méthylène sont montrés dans le tableau 6.

En observant les résultats fournis dans le tableau 6, on remarque que les éléments les plus abondants dans la verveine citronnelle avant adsorption du bleu de méthylène sont les éléments légers (E.L) qui correspondent au carbone, à l'hydrogène et l'oxygène présents dans la composition majoritaire de l'adsorbant, à savoir la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. En outre, le matériau comprend également du calcium (Ca) et du magnésium (Mg). Ces éléments sont des constituants essentiels des parois cellulaires et des molécules organiques présentes dans les plantes. Après l'adsorption du bleu de méthylène, on remarque une augmentation de la teneur en éléments légers (E.L). Cette augmentation est probablement due aux molécules du bleu de méthylène adsorbées.

**Tableau 6.** Composition élémentaire de la verveine citronnelle avant et après adsorption du bleu de méthylène.

L'élément	Sa teneur avant adsorption du BM.	Sa teneur avant adsorption du BM.
Eléments légers (E.L)	85,47 %	90,12 %
Aluminium (Al)	8222,8 ppm	4346,9 ppm
Phosphore (P)	4027,3 ppm	3860 ppm
Calcium (Ca)	10,31 %	7,39 %
Fer (Fe)	658,5 ppm	768,1 ppm
Cuivre (Cu)	941,2 ppm	1899,1 ppm
Strontium (Sr)	275,3 ppm	188,2 ppm
Magnésium (Mg)	1,26 %	0 %
Silicone (Si)	7891,8 ppm	4769,9 ppm
Soufre (S)	6588,2 ppm	7870,6 ppm
Manganèse (Mn)	118,2 ppm	123,8 ppm
Nickel (Ni)	13,5 ppm	27,6 ppm
Zinc (Zn)	810,9 ppm	1030,1 ppm
Plomb (Pb)	16,8 ppm	23 ppm

### c) La spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR est une technique analytique utilisée pour identifier les groupes fonctionnels et la structure moléculaire des matériaux en fonction de leur interaction avec le rayonnement infrarouge [63].

Les résultats des analyses par infrarouge de la verveine citronnelle avant et après adsorption du bleu de méthylène sont portés dans la figure 27. On remarque la présence de plusieurs groupements fonctionnels :

➤ Avant adsorption du bleu de méthylène :

- Région des liaisons hydrogène ( $3700-3200\text{ cm}^{-1}$ ) : Le pic large et intense à  $3410\text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison O-H des groupes hydroxyles (-OH).

- Région des liaisons C-H ( $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ ) : Les pics à  $2923\text{ cm}^{-1}$  et  $2849\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux liaisons C-H aliphatiques.

- Région des carbonyles ( $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ ) : Le pic à  $1634\text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison C=O des carbonyles conjugués.

- Région des doubles liaisons C=C ( $1600-1400\text{ cm}^{-1}$ ) : Le pic à  $1427\text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison C=C des alcènes.

- Région des groupes fonctionnels spécifiques ( $1000-600\text{ cm}^{-1}$ ) : Les pics dans cette région permettent d'identifier des groupes fonctionnels spécifiques tels que les esters, les éthers, les amines et les halogénures.

➤ Après adsorption du bleu de méthylène :

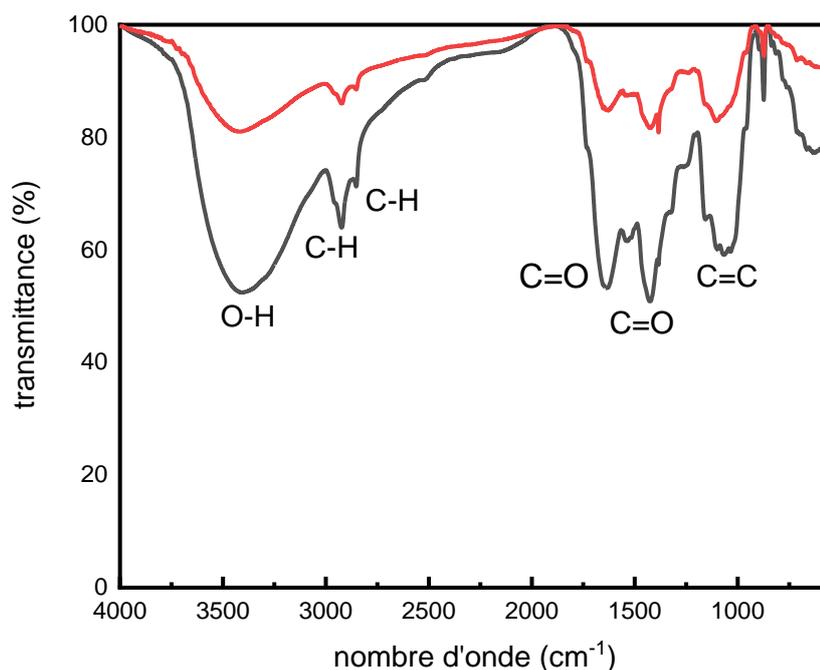
- Région des liaisons hydrogènes ( $3700-3200\text{ cm}^{-1}$ ) : Le pic à  $3410\text{ cm}^{-1}$  est toujours présent, mais il est moins intense. Cela peut être dû à une interaction entre les groupes hydroxyles de la verveine citronnelle et les molécules du bleu de méthylène (formation des ponts hydrogène entre le H du groupement O-H et l'azote de la molécule du bleu de méthylène).

- Région des liaisons C-H ( $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ ) : Les pics à  $2923\text{ cm}^{-1}$  et  $2849\text{ cm}^{-1}$  sont toujours présents, mais ils sont moins intenses. On suppose que cela est dû à une interaction entre l'hydrogène de la liaison C-H et l'azote de la molécule du bleu de méthylène (formation des ponts hydrogène).

- Région des carbonyles ( $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ ) : Le pic à  $1634\text{ cm}^{-1}$  est toujours présent et légèrement moins intense. Cela peut être dû à une interaction entre les carbonyles de la verveine citronnelle et les molécules du bleu de méthylène.

- Région des doubles liaisons C=C ( $1600-1400\text{ cm}^{-1}$ ) : L'intensité du pic à  $1427\text{ cm}^{-1}$  est diminuée. Cela peut être dû à une interaction entre les doubles liaisons C=C de la verveine citronnelle et la molécule du bleu de méthylène.

- Région des groupes fonctionnels ( $1000-600\text{ cm}^{-1}$ ) : On remarque la diminution des intensités des pics dans cette région ce qui indique l'adsorption du bleu de méthylène sur les sites actifs de la verveine citronnelle [51, 64, 65].



**Figure 27 :** Spectres FTIR de la verveine citronnelle avant (en noir) et après (en rouge) adsorption du bleu de méthylène.

### d) Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG est une technique d'analyse thermique qui permet la caractérisation des matériaux par mesure de la variation de la masse d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température [66, 67].

### e) La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

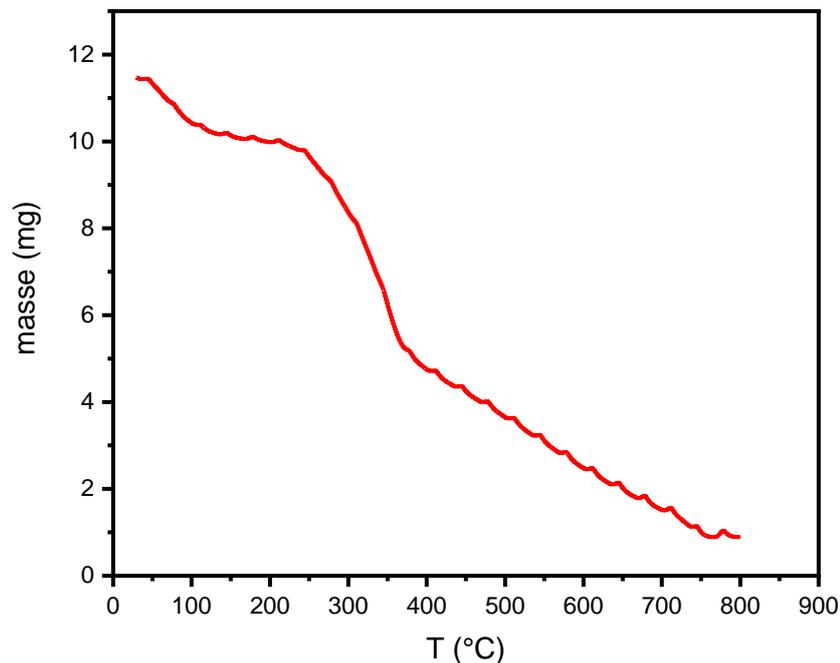
La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique qui mesure la différence de flux de chaleur entre un échantillon et une référence lorsqu'ils sont soumis à un programme de température contrôlé. Elle permet de caractériser les transitions thermiques des matériaux, telles que les points de fusion, les transitions vitreuses et les réactions exothermiques ou endothermiques [66, 67].

Les analyses thermiques (ATG et DSC) des feuilles de la verveine citronnelle ont été réalisées sur une masse de 11,84 mg d'échantillon d'une température de 29 °C jusqu'à 800 °C avec une vitesse de chauffage 10°C/min. Les résultats de ces derniers sont représentés dans les figures 28 et 29.

➤ L'analyse ATG de l'adsorbant utilisé a montré les résultats suivants :

- Entre 0 °C et 100 °C la verveine citronnelle est thermiquement stable.

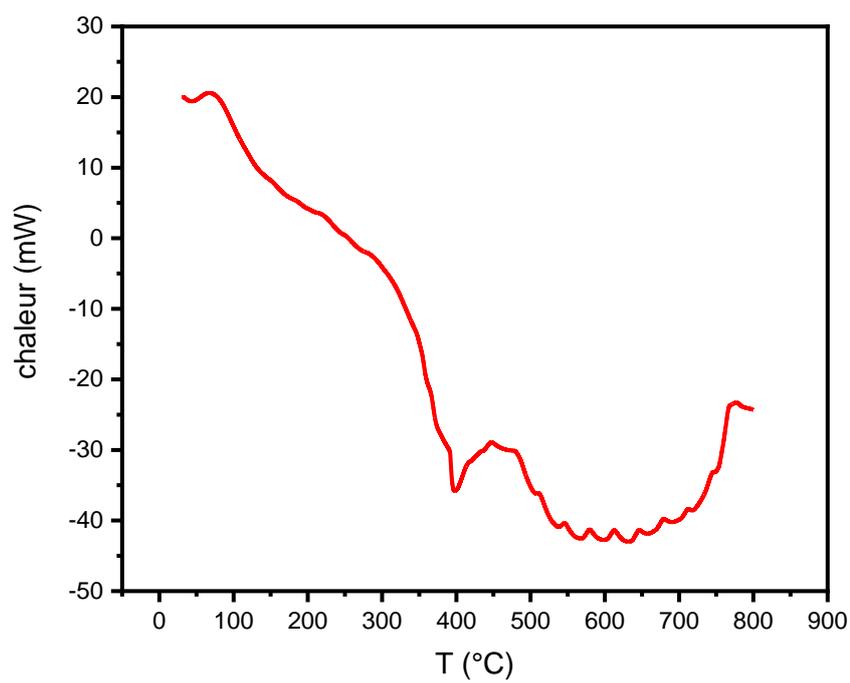
- La première perte de masse, enregistrée à  $T=100\text{ °C}$  (-1,32 mg), est attribuée à la vaporisation de l'eau.
- La deuxième perte de masse, enregistrée à  $T=220\text{ °C}$  (-5,01 mg), est due à la dégradation de l'hémicellulose et de la cellulose et la libération des substances gazeuses telles que le monoxyde et le dioxyde du carbone ( $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ ), le méthane ( $\text{CH}_4$ ) et le dihydrogène ( $\text{H}_2$ ).
- La troisième perte de masse est enregistrée à  $400\text{ °C}$  (-4,06 mg) et elle est attribuée à la dégradation de la lignine [13, 64, 65].



**Figure 28** : Analyse ATG des feuilles de la verveine citronnelle.

➤ L'analyse DSC de l'adsorbant utilisé a montré les résultats suivants :

On observe un pic exothermique à  $T\approx 100\text{ °C}$  qui peut être dû à une libération de chaleur à cause de la vaporisation des molécules de l'eau. Un autre pic endothermique est enregistré à  $T\approx 400\text{ °C}$ . Il peut être dû à une absorption de la chaleur lors de la dégradation des molécules de cellulose, d'hémicellulose et de lignine [13].



**Figure 29** : Analyse DSC des feuilles de la verveine citronnelle.

# **Chapitre III**

### Chapitre III : Adsorption du bleu de méthylène sur la verveine citronnelle

Notre étude explore l'utilisation de la technique d'adsorption pour éliminer un colorant toxique, le bleu de méthylène (BM), de l'eau. Ce chapitre se focalise sur l'évaluation de l'efficacité du biosorbant préparé à partir des feuilles de la verveine citronnelle pour l'épuration des solutions aqueuses contaminées par un colorant, le bleu de méthylène. L'étude se base sur une analyse de l'influence de différents paramètres sur la capacité d'adsorption et son rendement, incluant le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant, la vitesse d'agitation, la force ionique et la température. Pour mieux comprendre la cinétique d'adsorption, le chapitre applique des modèles mathématiques classiques, tels que les modèles de pseudo premier-ordre, de pseudo second-ordre et de diffusion intra-particulaire. De plus, l'étude se penche sur les isothermes d'adsorption, en utilisant le modèle de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour déterminer les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbat. Enfin, une partie de ce chapitre est consacrée à l'étude thermodynamique de l'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle.

#### I. Tests d'adsorption

La méthode suivie pour réaliser les tests d'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle s'appelle la méthode de « Batch » [68]. Les manipulations ont été réalisées dans des béchers contenant 50 mL de solution du bleu de méthylène (BM) et une masse de l'adsorbant en variant les valeurs du pH de la solution, sa concentration et la vitesse d'agitation à la température ambiante (20 °C). À la fin de chaque expérience, un volume de 5 mL est prélevé, centrifugé pendant 7 minutes afin de séparer la poudre des feuilles de la verveine citronnelle de la solution colorée puis analyser la solution par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$  correspondant à l'absorbance maximale du bleu de méthylène dans le domaine visible [9, 13]. La concentration finale de l'adsorbat pour chaque expérience est déterminée grâce à la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène pour déterminer ensuite la capacité d'adsorption et le taux d'élimination du colorant en appliquant les relations (28) et (29) suivantes :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (28)$$

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (29)$$

Avec :

$q_t$  : Capacité d'adsorption au temps  $t$  en (mg/g) ;

$R(\%)$  : Rendement d'adsorption ou taux d'élimination du colorant en (%) ;

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat en (mg/L) ;

$C_t$  : Concentration de l'adsorbat au temps  $t$  en (mg/L) ;

$V$  : Volume de la solution en (mL) ;

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

### **II. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle**

Dans le but d'optimiser le rendement d'adsorption du bleu de méthylène sur les feuilles de la verveine citronnelle, plusieurs expériences ont été réalisées pour voir l'influence de quelques paramètres, tels que la concentration initiale du colorant, le temps de contact, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant, la vitesse d'agitation, la force ionique et la température sur ce processus.

#### **II.1. Influence du temps de contact et la concentration initiale du BM**

L'étude de l'influence du temps de contact et de la masse de l'adsorbant dans le processus d'adsorption permet de déterminer la durée et la quantité d'adsorbant les plus efficaces requises pour optimiser l'efficacité d'adsorption [69].

Pour étudier l'influence de ces deux paramètres, les expériences ont été réalisées sous ces conditions expérimentales :

- Masse de l'adsorbant : 0,1 g ;
- Vitesse d'agitation : 250 tours / minute ;
- pH de la solution ordinaire (pH = 5,13) ;
- Température ambiante de laboratoire (20 °C) ;
- Concentrations initiales des solutions du BM étudiées : 20, 40, 60 et 80 mg/L ;
- Temps de contact : 120 minutes. Les prélèvements pour l'analyse ont été faits aux temps suivants : 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 et 120 minutes.

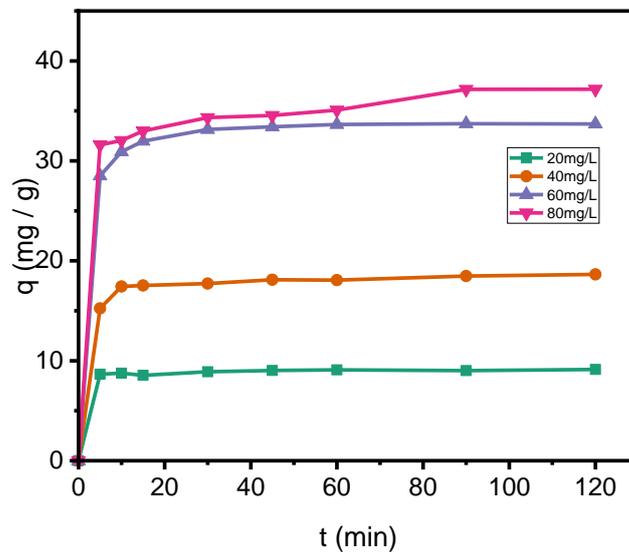
### Chapitre III : Adsorption du bleu de méthylène sur la verveine citronnelle

Les figures 30 et 31 montrent les résultats de l'influence de la concentration initiale de l'adsorbat et du temps de contact sur la capacité d'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle et son rendement, successivement.

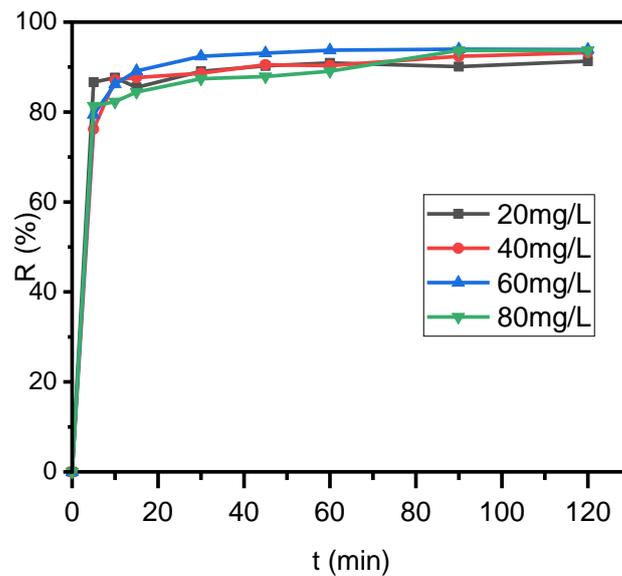
D'après les figures 30 et 31, on observe que l'adsorption se fait en deux étapes :

- Une adsorption rapide au début de l'expérience où on observe une augmentation importante de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du BM par la verveine citronnelle. Ceci est dû à la présence des molécules de colorant dans la solution, ce qui augmente les risques d'interactions avec les sites actifs de l'adsorbant et améliore le processus d'adsorption [70].
- Dans la deuxième étape, on observe la stabilisation de la capacité d'adsorption et le taux d'élimination du BM à partir de 45 minutes avec un rendement maximal ( $\approx 92\%$ ) et une capacité d'adsorption de 27,52 mg/g pour une concentration initiale de 60 mg/L. Ceci est dû à la saturation des sites actifs présents sur la surface de l'adsorbant ce qui indique que l'équilibre est atteint [70].

Après l'interprétation des résultats obtenus, on en déduit que la concentration initiale de l'adsorbat et le temps de contact idéaux pour l'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle sont 60 mg/L et 45 minutes, respectivement.



**Figure 30 :** Variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact à des différentes concentrations initiales de l'adsorbat.



**Figure 31 :** Variation du rendement d'adsorption en fonction du temps de contact à des différentes concentrations initiales de l'adsorbat.

### II.2. Influence du pH de la solution

Le pH de la solution et la charge de la surface de l'adsorbant jouent un rôle important dans les processus d'adsorption car ils aident à comprendre le mécanisme d'adsorption. Le pH peut influencer l'adsorption en modifiant la charge de surface de l'adsorbant, ce qui affecte l'attraction entre l'adsorbant et l'adsorbat [70].

Ce paramètre a été étudié dans les conditions expérimentales suivantes :

- Concentrations initiales des solutions du BM : 60 mg/L ;
- Temps de contact est 45 minutes ;
- Masse de l'adsorbant : 0,1 g ;
- Vitesse d'agitation : 250 tours / minute ;
- Température ambiante de laboratoire (20 °C) ;
- Valeurs du pH des solutions étudiées : 2, 4, 6, 8 et 10.

La figure 32 illustre l'influence du pH de la solution sur la capacité d'adsorption et sur le taux d'élimination du BM par les feuilles de la verveine citronnelle, respectivement.

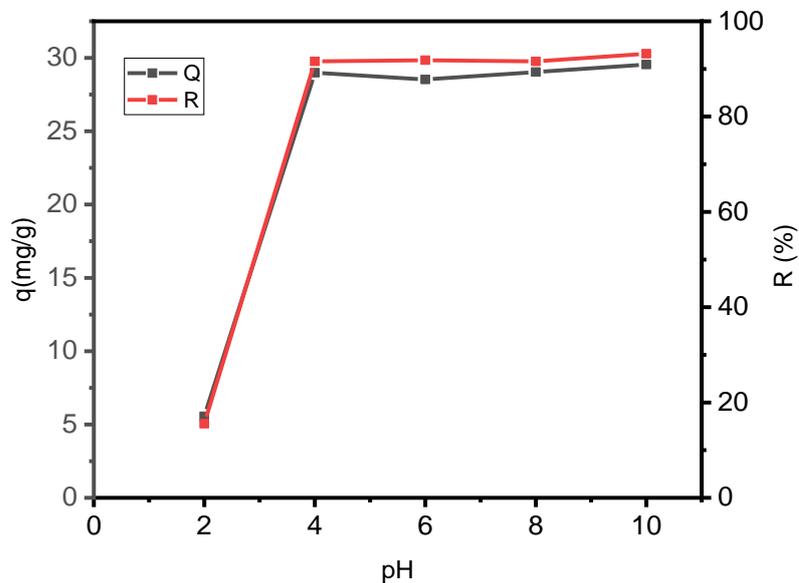
D'après la figure 31, on observe que la capacité d'adsorption et le taux d'élimination du BM à pH=2 sont très faibles ( $\approx 6,56$  mg/g et 15,55 %, respectivement). Tandis que pour les valeurs

### Chapitre III : Adsorption du bleu de méthylène sur la verveine citronnelle

du  $\text{pH} \geq 4$ , les valeurs de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du BM par la verveine citronnelle sont importants ( $\approx 29 \text{ mg/g}$  et  $93\%$ , respectivement).

La présence d'une charge positive à la surface de l'adsorbant indique que les groupes fonctionnels sont principalement protonés par l'excès des protons  $\text{H}^+$  dans la solution ce qui défavorise la formation des liaisons électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant et ceci est montré sur la figure 32 où on observe que l'adsorption est très faible à un  $\text{pH} < 4$  [71]. Les meilleures valeurs de la capacité d'adsorption à  $\text{pH}$  compris entre 4 et 7,79 sont probablement dues à la formation des ponts d'hydrogène, aux interactions de Van der Waals, ainsi qu'à l'échange ionique entre le H du groupement hydroxyle et la molécule de BM [72]. En outre, à  $\text{pH} > 7,79$ , la surface de l'adsorbant est chargée négativement et le BM est chargé positivement ce qui favorise la formation des liaisons électrostatiques entre eux [70].

On déduit qu'une valeur du  $\text{pH}$  comprise entre 4 et 10 est idéale pour le processus d'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle. Ceci est considéré comme un avantage, car il n'est pas nécessaire d'ajuster le  $\text{pH}$ , ce qui minimise les coûts et le temps d'analyse [71]. Pour cela, le  $\text{pH}$  de la solution de BM qui est 5,13 est la valeur fixée pour la suite des expériences.



**Figure 32 :** Variation de la capacité et du rendement d'adsorption en fonction du  $\text{pH}$ .

### II.3. Influence de la masse d'adsorbant

La masse de l'adsorbant est un facteur crucial à prendre en considération lors du processus d'adsorption. Généralement, une quantité élevée d'adsorbant fournit plus de sites actifs d'adsorption ce qui mène à l'augmentation du taux d'élimination du colorant et une diminution de la capacité d'adsorption tandis qu'une quantité diminuée de l'adsorbant conduit à une diminution du taux d'élimination du polluant [27].

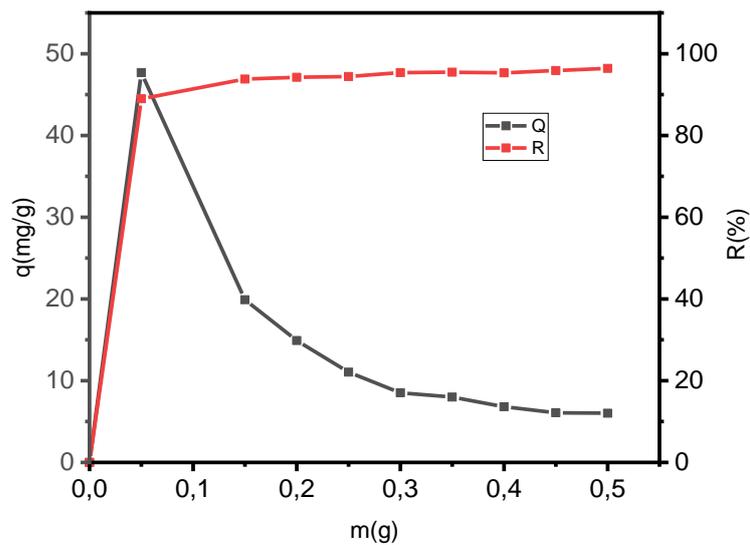
L'influence de la masse sur le processus d'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle a été étudiée dans les conditions expérimentales suivantes :

- Concentration de la solution du BM : 60 mg/L ;
- Temps de contact : 45 minutes ;
- Vitesse d'agitation : 250 tours / minutes ;
- pH de la solution ordinaire (pH = 5,13) ;
- Température ambiante de laboratoire (T = 20 °C).
- Masses de l'adsorbant : de 0,05 à 0,5 grammes.

La figure 33 montre les résultats de l'influence de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption et son rendement.

Les résultats de cette étude montrent que la meilleure capacité d'adsorption est de 47,68 mg/g avec un rendement de 88,99% pour une masse de 0,05 g de l'adsorbant. Ceci est dû à la disponibilité maximale des sites actifs sur les surfaces des particules de l'adsorbant. Tandis que les meilleurs rendements (> 93%) sont atteints pour des masses supérieures à 0,1 g de l'adsorbant avec une meilleure capacité d'adsorption (19,89 mg/g) correspondants à la masse 0,15 g de l'adsorbant. Au-delà de 0,15 g, on observe une diminution importante de la capacité d'adsorption. Ceci revient probablement à l'agglomération des particules de l'adsorbant ce qui diminue la surface active permettant de fixer plus de molécules de l'adsorbat [27, 13].

Pour cela, la masse idéale pour le processus d'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle est : 0,15 g.



**Figure 33 :** Variation du rendement et de la capacité d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant.

### II.4. Influence de la vitesse d'agitation

L'application d'une agitation lors des processus d'adsorption renforce les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant. Pour étudier l'influence de la vitesse d'agitation, les expériences ont été réalisées sous les conditions suivantes :

- Concentrations initiales des solutions du BM : 60 mg/L ;
- Temps de contact : 45 minutes ;
- pH ordinaire de la solution (pH = 5,13) ;
- Masse de l'adsorbant : 0,15 g ;
- Température ambiante de laboratoire (20 °C) ;
- Les vitesses d'agitation étudiées sont : 0, 100, 150, 200, 250 et 300 tours / minute.

La figure 34 montre l'influence de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination du BM par les feuilles de la verveine citronnelle.

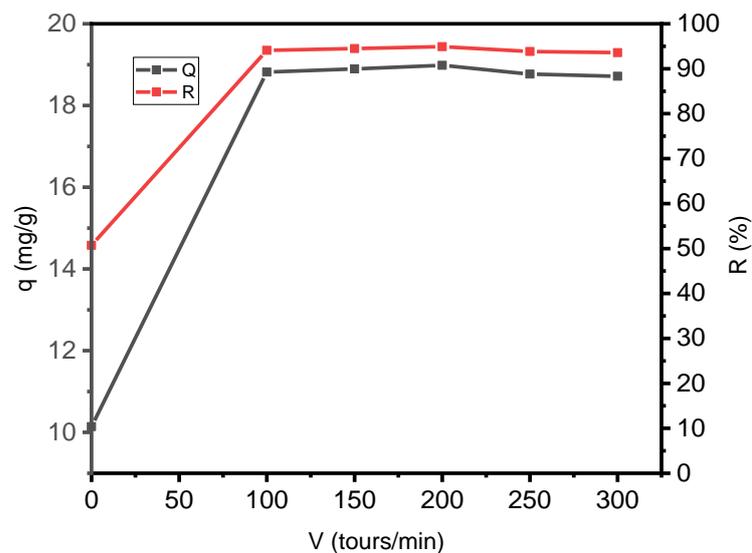
D'après la figure 34, on observe que la capacité d'adsorption et le taux d'élimination du BM sont faibles à une vitesse d'agitation nulle, ils sont de 10,14 mg/g et de 50,71 %, respectivement. Ceci est dû aux faibles interactions entre les molécules du BM et de l'adsorbant [73].

## Chapitre III : Adsorption du bleu de méthylène sur la verveine citronnelle

Les meilleures capacités d'adsorption et rendements ont été enregistrées pour des vitesses d'agitation de 200 à 300 tours/minutes. A ces vitesses d'agitation un contact adéquat est assuré entre le BM et les sites actifs sur la surface de la verveine citronnelle ce qui permet un transport efficace des molécules de l'adsorbat vers les sites actifs d'adsorption [73].

On constate qu'une vitesse d'agitation très élevée diminue la capacité et le rendement de l'adsorption. Ce qui fait que les particules du matériau adsorbant se dirigent vers les parois du bécher et les sites actifs sont réduits vu que le contact entre l'adsorbat et l'adsorbant est diminué. De plus, la structure des biosorbants peut être endommagée à des vitesses d'agitation très élevées dans certains cas [73].

D'après ces résultats, la vitesse idéale pour l'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle est de 200 tours/minute.



**Figure 34 :** Variation du rendement et de la capacité d'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation.

### II.5. Influence de la force ionique

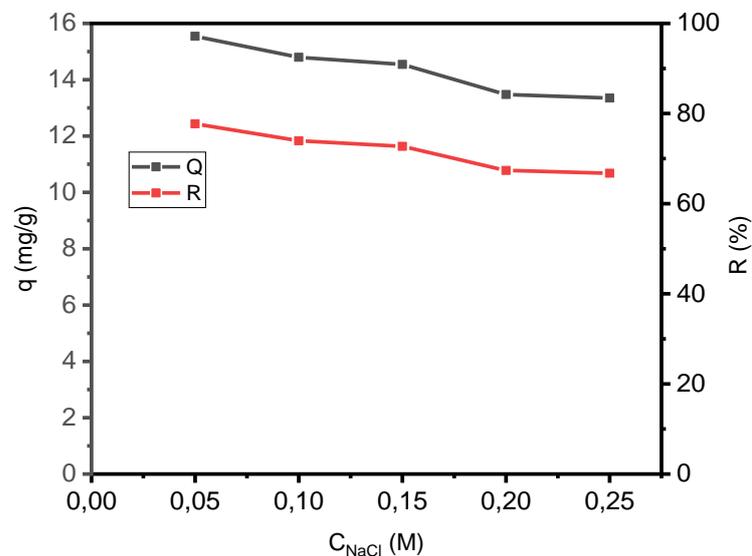
Le processus d'adsorption peut être influencé par la variation de la force ionique de la solution contenant des ions inorganiques [13]. Pour étudier l'influence de la présence des cations de sodium ( $\text{Na}^+$ ) et les anions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) sur le processus d'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle, de différentes quantités de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) ont été ajoutées à la solution du BM. Cette étude a été réalisée dans les conditions expérimentales suivantes :

### Chapitre III : Adsorption du bleu de méthylène sur la verveine citronnelle

- Concentrations initiales des solutions du BM : 60 mg/L ;
- Temps de contact : 45 minutes ;
- Masse de l'adsorbant : 0,15 g ;
- pH ordinaire de la solution : 5,13 ;
- Température ambiante de laboratoire (20 °C) ;
- Vitesse d'agitation : 200 tours/minute ;
- Les concentrations des solutions NaCl utilisées sont : 0,05 – 0,1 – 0,15 – 0,2 et 0,25 M.

La figure 35 illustre l'influence de la présence des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sur le processus d'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle.

Comme le montre la figure 35, la présence du chlorure de sodium (NaCl) dans la solution entraîne une diminution de la capacité et du rendement d'adsorption du bleu de méthylène sur les feuilles de la verveine citronnelle. La raison pourrait être attribuée à l'effet compétitif entre les cations du bleu de méthylène et les cations du sodium  $\text{Na}^+$  pour les sites disponibles lors du processus d'adsorption à la surface de l'adsorbant. Les cations  $\text{Na}^+$  étant plus petits que les cations du bleu de méthylène, ils peuvent occuper les sites actifs plus facilement et plus rapidement [74].



**Figure 35 :** Variation de la capacité et du rendement d'adsorption en fonction de la concentration du NaCl en solution.

### II.6. Influence de la température

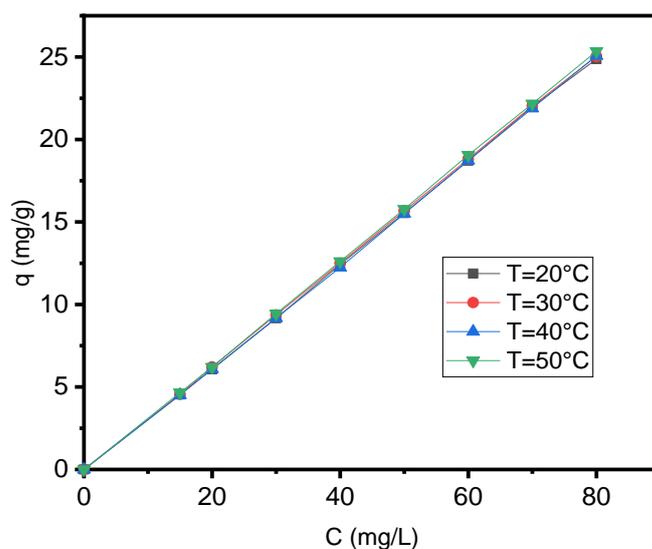
La température est un paramètre crucial à étudier lors des processus d'adsorption car elle peut influencer les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant [22].

Pour étudier l'influence de la température sur le processus d'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle, 8 solutions du BM à différentes concentrations ont été préparées pour voir l'influence de chaque température. Les expériences ont été lancées en mettant les béchers dans des bains-marie sous les conditions expérimentales suivantes :

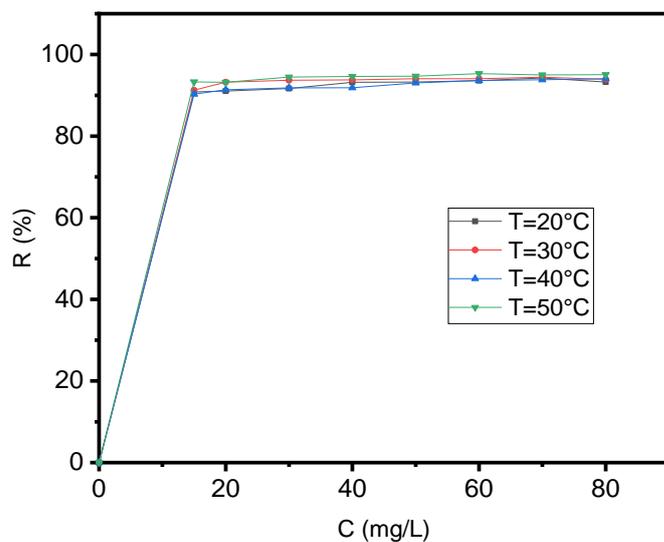
- Concentrations initiales des solutions du BM : 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70 et 80 mg/L ;
- Temps de contact : 45 minutes ;
- Masse de l'adsorbant : 0,15 g ;
- pH de la solution ordinaire (pH=5,13) ;
- Vitesse d'agitation : 200 tours / minute ;
- Températures étudiées sont : 20, 30, 40 et 50 °C.

Les figures 36 et 37 montrent l'influence de la température sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination du BM à différentes concentrations par les feuilles de la verveine citronnelle, respectivement.

D'après les figures 36 et 37, on observe qu'entre la température 20 et 50°C, les capacités et les rendements d'adsorption varient de 18 à 20 mg/g et de 93 à 96% pour une concentration initiale du BM égale à 60 mg/L, respectivement. Ce qui nous conduit à en déduire que l'augmentation de la température n'a pas une influence significative sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination du BM par les feuilles de la verveine citronnelle. Donc, on suppose que l'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine naturelle est une réaction spontanée.



**Figure 36 :** Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale du BM à différentes températures.



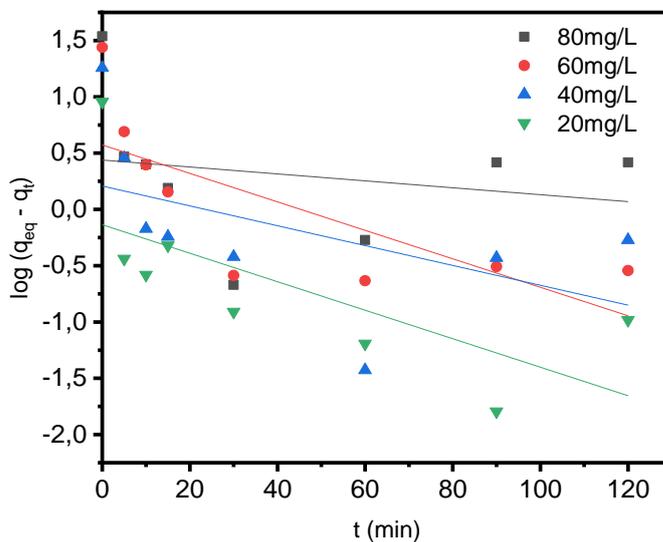
**Figure 37 :** Variation du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale du BM à différentes températures.

**III. Modélisation de l'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle**

**III.1. Etude cinétique de l'adsorption**

L'étude cinétique des processus d'adsorption est importante pour décrire la vitesse à laquelle l'adsorbat se fixe sur la surface de l'adsorbant et choisir le modèle idéal qui décrit la cinétique de cette adsorption. Dans cette partie, nous avons étudié le modèle du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et de la diffusion intra-particulaire.

La figure 38 représente la validation de l'équation de la cinétique du pseudo-premier ordre en traçant  $\ln (q_e - q_t) = f(t)$  pour le processus d'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle et le tableau 7 montre les valeurs des constantes caractéristiques de ce modèle.



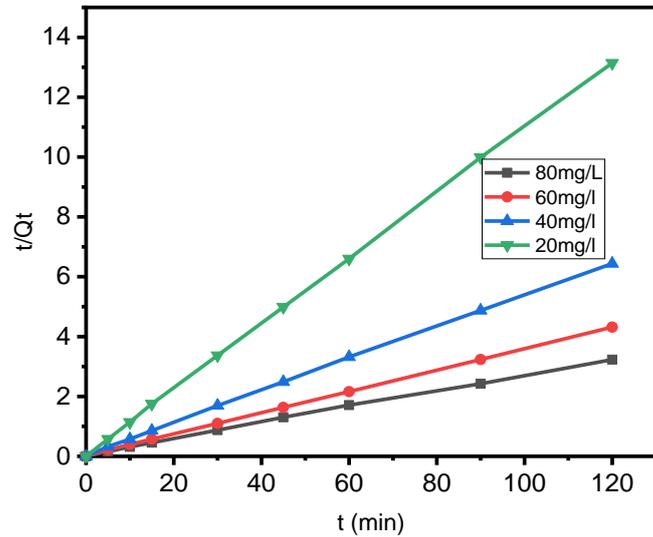
**Figure 38 :** Représentation graphique des résultats expérimentaux par le modèle pseudo-premier ordre.

**Tableau 7.** Valeurs des constantes caractéristiques du modèle pseudo-premier ordre.

$C_0$ (mg/L)	$R^2$	$q_e$ (cal) (mg/g)	$q_e$ (exp) (mg/g)	$k_1$
20	0,04515	1,55008536	9,02673797	-0,00308
40	0,54804	1,77295917	18,1042781	-0,01264
60	0,25693	1,2307454	27,5240642	-0,00882
80	0,48697	0,87277281	34,5454545	-0,01265

### Chapitre III : Adsorption du bleu de méthylène sur la verveine citronnelle

La Figure 39 représente la modélisation cinétique du processus d'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle en utilisant l'équation linéaire du modèle pseudo-second ordre en traçant  $t/q_t=f(t)$  et le tableau 8 montre les valeurs des constantes caractéristiques de ce modèle.



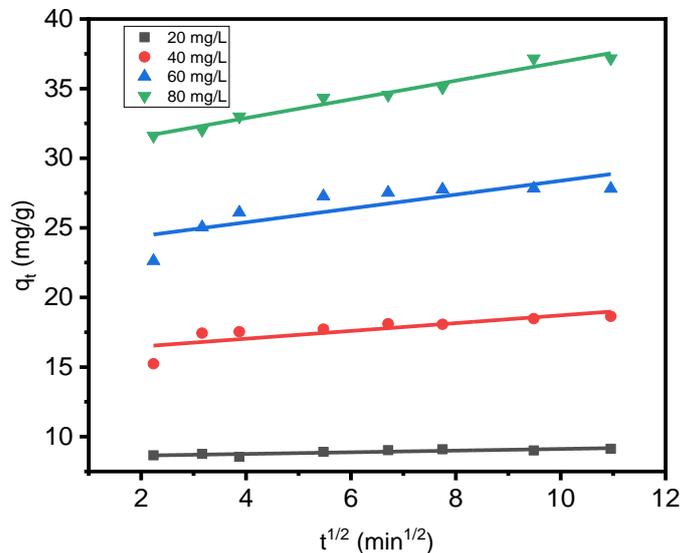
**Figure 39 :** Représentation graphique des résultats expérimentaux par le modèle pseudo-second ordre.

**Tableau 8.** Valeurs des constantes caractéristiques du modèle pseudo-deuxième ordre.

$C_0$ (mg/L)	$R^2$	$q_e$ (cal) (mg/g)	$q_e$ (exp) (mg/g)	$K_2$
20	0,99885	9,12741877	9,02673797	0,228462
40	0,99992	18,6776242	18,1042781	0,05281982
60	0,99976	28,0347631	27,5240642	0,0432919
80	0,99989	37,3971578	34,5454545	0,01480082

### Chapitre III : Adsorption du bleu de méthylène sur la verveine citronnelle

Le modèle de la diffusion intra-particulaire est modélisé graphiquement en traçant  $q = f(t^{1/2})$  (Figure 40) et le tableau 9 montre les valeurs des constantes caractéristiques de ce modèle.



**Figure 40 :** Représentation graphique des résultats expérimentaux par le modèle de diffusion intra-particulaire.

**Tableau 9.** Valeurs des constantes caractéristiques du modèle de diffusion intra-particulaire.

$C_0$ (mg/L)	$R^2$	$q_e$ (cal) (mg/g)	$q_e$ (exp) (mg/g)	$k_d$
20	0,96889	8,9223048	9,02673797	0,67129
40	0,68781	17,792417	18,1042781	0,49718
60	0,66235	26,743245	27,5240642	0,27983
80	0,7522	34,70144	34,5454545	0,05958

En observant les résultats représentés dans les tableaux 7 et 8, on en déduit que le modèle du pseudo-second ordre est le modèle le plus adéquat pour modéliser la cinétique de l'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle et cela revient aux valeurs du coefficient de détermination  $R^2$  proches à l'unité. On constate aussi que les valeurs des capacités d'adsorption expérimentales et calculées sont très proches.

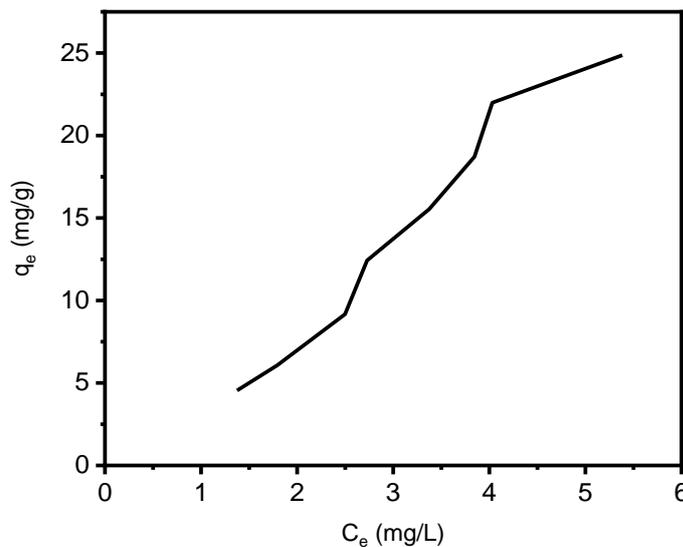
Le tableau 9 représente les valeurs des constantes correspondantes au modèle de diffusion intra-particulaire où on remarque que les valeurs des capacités d'adsorption calculées sont proches des valeurs expérimentales. La figure 40 montre la représentation graphique des

résultats expérimentaux des capacités d'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle par le modèle de diffusion intra-particulaire. On observe que l'application de ce modèle conduit au traçage d'un seul segment de droite qui relie les points expérimentaux. Cela indique que la diffusion intra-particulaire est le principal mécanisme contrôlant l'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine.

### III.2. Etude des isothermes d'adsorption

Il est nécessaire de modéliser les isothermes d'adsorption car ceci permet de déterminer la capacité d'adsorption maximale et d'identifier le type d'adsorption pour un système d'adsorption à une température donnée. Le processus d'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle est modélisé graphiquement selon la classification de Giles et par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

Le traçage de  $q_e=f(C_e)$  (figure 41), les capacités d'adsorption à l'équilibre en fonction des concentrations à l'équilibre, permettent d'identifier le type d'adsorption.



**Figure 41** : Isotherme d'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle selon la classification de Giles.

Le graphe représenté dans la figure 41 nous permet de déduire le type d'adsorption selon la classification de Giles. D'après l'allure de ce graphe, on remarque que l'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle est de type S. Ce type d'isotherme suggère que la porosité de la surface de l'adsorbant feuilles de verveine citronnelle est hétérogène et qu'il

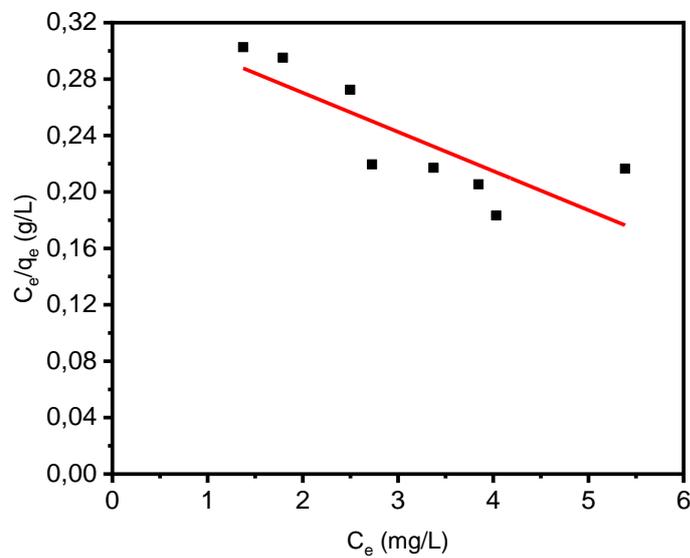
### Chapitre III : Adsorption du bleu de méthylène sur la verveine citronnelle

existe des interactions adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant ce qui mène à une adsorption en multicouches [13].

La modélisation graphique des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir se fait en traçant  $C_e/q_e = f(C_e)$  comme le montre la figure 42.

La modélisation graphique des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich se réalise en traçant  $\ln q_e = f(\ln C_e)$  comme le montre la figure 43.

Concernant la modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin, elle se fait en traçant  $q_e = f(\ln C_e)$  comme le montre la Figure 44.



**Figure 42 :** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

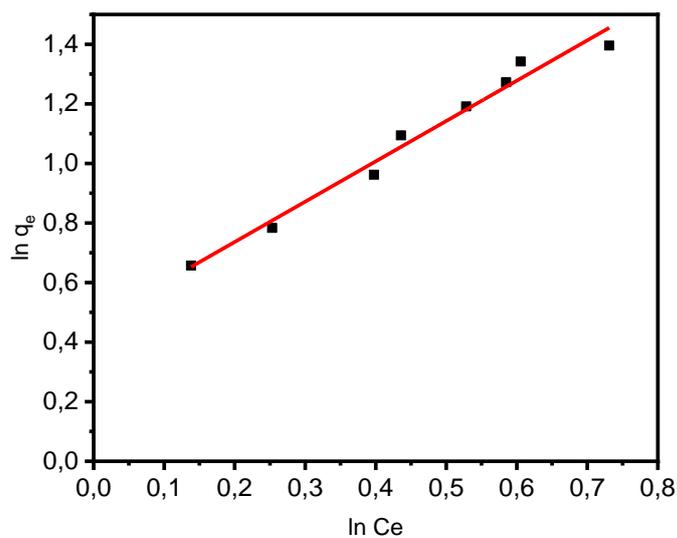


Figure 43 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

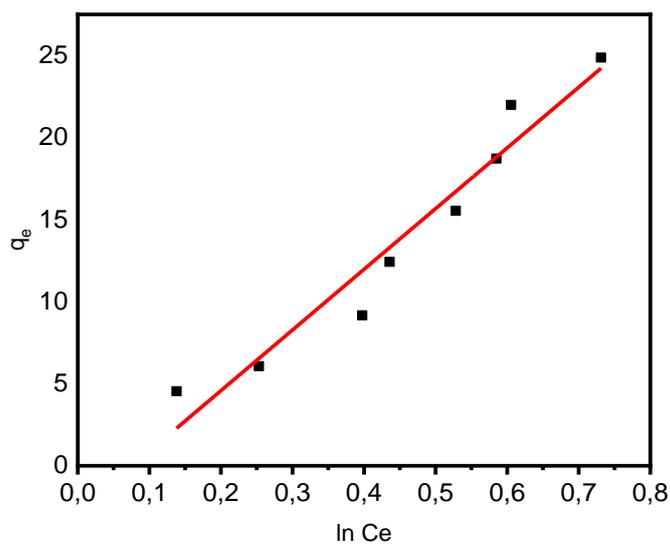


Figure 44 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.

## Chapitre III : Adsorption du bleu de méthylène sur la verveine citronnelle

Les résultats de la modélisation des résultats expérimentaux par les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin permettent de déterminer les valeurs des constantes de ces différents modèles (Tableau 10).

**Tableau 10.** Valeurs des constantes des modèles du Langmuir, Freundlich et Temkin.

Isotherme	Paramètre	Valeur
Langmuir	$R^2$	0,65938
	$k_L$ (L/mg)	-0,085172
	$q_m$ (mg/g)	-36,03604
Freundlich	$R^2$	0,97788
	$k_F$ (L/mg)	1,5928423
	1/n	1,335
Temkin	$R^2$	0,94524
	$k_m$	0,9266027
	b	65,874837

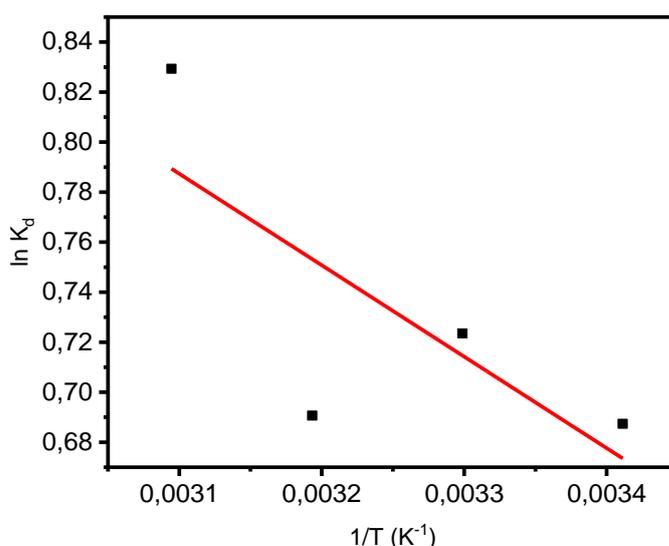
D'après les résultats illustrés dans le tableau 10, on observe que le modèle de Freundlich représente mieux le processus d'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle avec un coefficient de détermination  $R^2 = 0,97788$  proche de 1 et une intensité d'adsorption proche de l'unité ( $1/n = 1,3$ ) donc on déduit que l'adsorption est irréversible.

Selon les hypothèses de l'isotherme de Freundlich, on peut dire que l'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle se produit en plusieurs couches, la surface de l'adsorbant est hétérogène, une interaction entre les molécules adsorbées existe et chaque molécule d'adsorbat est adsorbée sur un seul site d'adsorption.

### IV. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique est cruciale dans les processus d'adsorption car elle permet de savoir si l'adsorption est exothermique ou endothermique, d'établir la spontanéité du processus et d'avoir des informations sur le désordre à l'interface solide-liquide.

Le traçage du  $\ln K_d = f(1/T)$  (Figure 45) permet de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que la variation de l'énergie libre standard de Gibbs, la variation de l'enthalpie standard et la variation de l'entropie standard.



**Figure 45 :** Variation du  $\ln K_d$  en fonction du  $1/T$ .

Le tableau 11 résume les valeurs des paramètres thermodynamiques permettant de mieux comprendre le processus d'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle.

**Tableau 11.** Valeurs de quelques paramètres thermodynamiques pour le système d'adsorption BM-Feuilles de verveine citronnelle.

$R^2$	$\Delta H^\circ$ (J/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (J/mol)			
			20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
0,5632	3039,6149	15,965837				
			-1640,77	-1800,428	-1960,087	-2119,745

Les valeurs négatives de la variation de l'énergie libre standard ( $\Delta G^\circ < 0$ ) confirment que le processus d'adsorption est spontané et la valeur positive de la variation de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ > 0$ ) indique que cette adsorption est endothermique. D'autre part, les valeurs positives de l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) évoquent l'augmentation du désordre à l'interface solide-liquide [74].

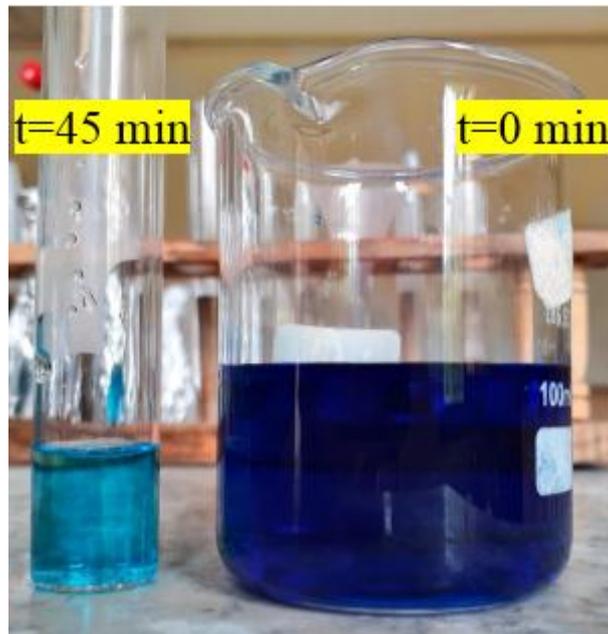
### V. Conclusion

Les tests d'adsorption réalisés avec le couple adsorbat-adsorbant, bleu de méthylène-feuilles de la verveine citronnelle, ont montré des performances satisfaisantes avec un rendement

### Chapitre III : Adsorption du bleu de méthylène sur la verveine citronnelle

d'adsorption  $\approx 95\%$  et une capacité d'adsorption de  $25,34\text{ mg/g}$  dans un temps d'équilibre de 45 minutes. Les tests d'adsorption réalisés avec le système d'adsorption bleu de méthylène-déchet de la caroube à l'état brut par K. Bouaouina [13] donnent des rendements  $> 90\%$  et une capacité d'adsorption de  $212,4\text{ mg/g}$  dans un temps d'équilibre qui peut varier entre 90 à 120 minutes. Dans le travail de O. S. Bayomie et al qui porte sur l'adsorption du bleu de méthylène par les déchets de pelure de fève, le taux d'élimination du BM a atteint  $90\%$  et une capacité d'adsorption de  $140\text{ mg/g}$  dans un temps d'équilibre qui peut varier entre 20 à 40 minutes [9].

La figure 46 illustre l'efficacité de la poudre des feuilles de la verveine citronnelle à adsorber les molécules du bleu de méthylène.



**Figure 46 :** Une solution du BM  $C=60\text{ mg/L}$  avant et après adsorption par les feuilles de la verveine citronnelle.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Ce travail a porté sur l'élimination d'un colorant synthétique, le bleu de méthylène, par la méthode d'adsorption en valorisant un déchet agricole largement disponible et facilement accessible qui est les feuilles de la verveine citronnelle, celles-ci sont utilisées comme un adsorbant à leur état brut dans le but de purifier les eaux contaminées.

1. Des techniques de caractérisation physico-chimiques telles que le pH de la charge nulle, le taux de l'humidité et le titrage de Boehm et des techniques spectrales comme la DRX, la FX, la FTIR, l'ATG et la DSC sont investiguées pour caractériser l'adsorbant.

- Le pH auquel la charge de la surface des feuilles de la verveine citronnelle est nulle est de 7,79. L'humidité de ce matériau est de 9,8% et les résultats du titrage de Boehm ont révélé que chaque gramme de l'adsorbant contient sur sa surface  $183 \times 10^{-3}$  mol de groupements basiques et  $184 \times 10^{-3}$  mol de groupements acides.
- La diffraction des rayons X (DRX) a mis en évidence que l'adsorbant possède des composants cristallins (principalement la cellulose) et amorphes (principalement la lignine et l'hémicellulose).
- La fluorescence des rayons X (FX) a révélé que les éléments majoritaires présents dans les feuilles de la verveine citronnelle sont les éléments légers (E.L) qui comprennent le carbone, l'hydrogène et l'oxygène présents dans la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Elle contient également du calcium (Ca) et du magnésium (Mg).
- La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) a identifié la présence des groupements fonctionnels tels que les (-OH) présents dans les alcools, les phénols et les acides carboxyliques, des groupements C-H, C=C des alcènes et C=O des carbonyles conjugués, présents dans les aldéhydes, les cétones et les acides carboxyliques.
- L'analyse thermogravimétrique (ATG) de la verveine citronnelle a montré qu'elle est stable entre 0 °C et 100 °C. À 100 °C, il y a une perte de masse due à l'évaporation de l'eau. Entre 220 °C et 400 °C, une autre perte de masse correspond à la dégradation de l'hémicellulose et de la cellulose, avec la libération de gaz comme le CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>. Au-delà de 400 °C, une troisième perte de masse est observée, liée à la dégradation de la lignine.

## Conclusion générale

---

- La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a indiqué des pics thermiques exothermique et endothermique à environ 100 °C et 350 °C indiquent respectivement la vaporisation de l'eau et la dégradation des composants cellulaires et lignocellulosiques.

2. Plusieurs expériences ont été lancées afin de déterminer les paramètres optimaux, tels que la concentration initiale du colorant en solution, le temps de contact, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant, la vitesse d'agitation et la température du milieu réactionnel qui permettent d'avoir un meilleur rendement et une capacité d'adsorption maximale.

Les points essentiels de cette étude sont les suivants :

- Les tests d'adsorption réalisés avec le couple adsorbat-adsorbant, bleu de méthylène-feuilles de la verveine citronnelle, ont montré des performances satisfaisantes avec un rendement d'adsorption  $\approx 95\%$  et une capacité d'adsorption de 25,34 mg/g.
- L'équilibre d'adsorption du colorant est atteint en moins de 45 minutes avec une concentration initiale optimale de 60 mg/L.
- Une valeur du pH comprise entre 4 et 10 est idéale pour ce processus d'adsorption. Donc, le pH ordinaire de la solution qui est de 5,13 est considéré optimal dans cette étude.
- La masse optimale de l'adsorbant est de 0,15 g pour les feuilles de la verveine citronnelle.
- La vitesse d'agitation optimale pour le processus d'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle est de 200 tours/minute.
- L'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle est influencée par la présence d'autres cations dans la solution tels que les ions du sodium  $\text{Na}^+$ .
- La température n'a pas un effet significatif sur l'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle.
- Le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la masse de feuilles de la verveine citronnelle et la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du BM en solution.
- le modèle du pseudo-second ordre est le modèle le plus adéquat pour modéliser la cinétique de l'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle et d'après le

## Conclusion générale

---

modèle de la diffusion intra-particulaire on en déduit que la diffusion intra-particulaire est le principal mécanisme contrôlant cette adsorption

- L'isotherme d'adsorption du Bleu de méthylène sur les feuilles de la verveine citronnelle est de type S selon la classification de Giles. Parmi les modèles d'adsorption étudiés (Langmuir, Freundlich et Temkin), le modèle de Freundlich décrit le mieux le processus d'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle.
- L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption du Bleu de méthylène sur les feuilles de la verveine citronnelle est spontanée ( $\Delta G^\circ < 0$ ), endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ) et que le désordre des molécules adsorbées augmente à l'interface solide-liquide.

Pour conclure, l'adsorption du BM sur les feuilles de la verveine citronnelle est physique (physisorption) par formation des ponts d'hydrogène, interactions de Van Der Waals et échange ionique entre les hydrogènes de groupement hydroxyle (-OH) présent à la surface des feuilles de la verveine citronnelle et les molécules du BM.

## Références bibliographiques

- [1] K. Bouaouina, A. Barras, N. Bezzi, M. A. Amin, S. Szunerits, & R. Boukherroub. (2022). Adsorption-reduction of Cr(IV) onto unmodified and phytic acid-modified carob waste : Kinetic and isotherm modeling. *Chemosphere*, 297(134188).
- [2] M. Paskova, K. Stekerova, M. Zanker, T. T. Lasisi, & J. Zelenka. (2024). Water pollution generated by tourism : Review of system dynamics models. *Heliyon*, 10(e23824).
- [3] S. S. Muthu & A. Khadir. (2022). *Textile Wastewater Treatment* (Vol. 1). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-981-19-2832-1>
- [4] L. Chen, L. Wang, X. Wu, & X. Ding. (2017). A process-level water conservation and pollution control performance evaluation tool of cleaner production technology in textile industry. *Journal of Cleaner Production*, 143(1137-1143).
- [5] M. Asgher. (2012). Biosorption of Reactive Dyes : A Review. *Springer*, 223(2417-2435).
- [6] C. H. Lin, C. Hau Gung, J. J. Sun, & S. Y. Suen. (2014). Preparation of polyethersulfone/plant-waste-particles mixed matrix membranes for adsorptive removal of cationic dyes from water. *Journal of Membrane science*, 417(285-298).
- [7] J. F. Fiset, J. F. Blais, R. Ben Cheikh & R. D. Tyagi. (2000). Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois. *Journal of science water*, 13(3).
- [8] I. Akkari, Z. Graba, N. Bezzi, F. Ait Merzeg, N. Bait, A. Ferhati, & M. M. Kaci. (2022). Biosorption of Basic Red 46 using raw cactus fruit peels : Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Springer*, 14.
- [9] O. S. Bayomie, H. Kandeel, T. Shoeib, H. Yang, N. Youssef, & M. M. H. El-Sayed. (2020). Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste. *Scientific Reports*, 10(7824).
- [10] J.C. Moreno-Piraján & L. Giraldo. (2011). Activated carbon obtained by pyrolysis of potato peel for the removal of heavy metal copper (II) from aqueous solutions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 42-47.
- [11] R. Selvasembian, E. D. van Hullebusch, & J. Mal (2022). *Biotechnology for Environmental Protection*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-981-19-4937-1>

- [12] M. V. Cañamares & J. Lombardi. (2015). Raman, SERS and DFT of Mauve Dye : Adsorption on Ag Nanoparticles. *The journal of Physical Chemistry*, 119(14297-14303).
- [13] K. Bouaouina. (2022). Elimination des polluants organiques et inorganiques par des bioadsorbants en utilisant la technique d'adsorption. Thèse de doctorat. Université Abderrahmane Mira – Béjaia (Algérie).
- [14] S. S. Muthu & A. Khadir. (2021). *Novel Materials for Dye-containing Wastewater Treatme*. Springer.
- [15] J. Rodier, B. Legube, & N. Merlet. (2009). *L'Analyse de l'eau* (9<sup>e</sup> éd.). Dunod.
- [16] R. Desjardin. (1997). *Le traitement des eaux : Deuxième édition revue et enrichie*. Presses internationales Polytechnique.
- [17] M. Inamuddin, I. Ahamed, E. Lichtfouse, & A. M. Asiri. (2021). *Green Adsorbents to Remove Metals, Dyes and Boron from Polluted Water* (Vol. 49). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-47400-3>
- [18] F. Barka-Bouaifel, B. Sieber, N. Bezzi, J. Benner, P. Roussel, L. Boussekey, S. Szunerits & R. Boukherroub. (2011). Synthesis and photocatalytic activity of iodine-doped ZnO nanoflowers, *J. Mater. Chem*, 21(10982-10989).
- [19] F. Barka-Bouaifel, K. Makaoui, P. Y. Jouan, X. Castel, N. Bezzi, R. Boukherroub & S. Szunerits. (2012). Preparation and photocatalytic properties of quartz/gold nanostructures/TiO<sub>2</sub> lamellar structures, *RSC Adv*, 2(12482-12488).
- [20] M. Ben Ali, F. Barka-Bouaifel, H. Elhouichet, B. Sieber, A. Addad, L. Boussekey, M. Férid & R. Boukherroub. (2015). Hydrothermal synthesis, phase structure, optical and photocatalytic properties of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 457(360-369).
- [21] M. Ben Ali, F. Barka-Bouaifel, B. Sieber, H. Elhouichet, A. Addad, L. Boussekey, M. Ferid & R. Boukherroub. (2016). Preparation and characterization of Ni-doped ZnO-SnO<sub>2</sub>, Nanocomposites : Application in photocatalysis, *Superlattices and Microstructures*, 91(225-237).
- [22] N. Bezzi & F. Barka. Bouaifel. (2022). Chimie des surfaces et catalyse : Cours et exercices corrigés. Ellipses.

- [23] W. Aboussaoud. (2014). Etude du rôle d'adsorbants alumino-silicates dans un procédé d'ozonation d'eaux usées pétrochimiques. Thèse de doctorat. Université de Toulouse (France).
- [24] S. Marsteau. (s. d.). (2005). Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail. Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), ED4263.
- [25] C. Laroche, D. L. le-Cocq, & P. Leflaive. (2011). Variable desorbent strength : Influence on SMB operating conditions and performance. *Springer*, 17(39-48).
- [26] S. Song & B. Li. (2021). Adsorption at Natural Minerals/Water Interfaces. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-54451-5>
- [27] N. N. Rudi, M. S. Muhamad, L. T. Chuan, J. Alipal, S. Omar, N. Hamidon, N. H. A. Hamid, N. M. Sunar, R. Ali, & H. Harun. (2020). Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents. *Heliyon*, 6(e05049).
- [28] A. A. Al-Gheethi, Q. M. Azhar, P. S. Kumar, A. A. Yusuf, A. K. Al- Buriahi, R. M. S. R. Mohamed, & M. M. Al- Shaibani. (2022). Sustainable approaches for removing Rhodamine B dye using agricultural waste adsorbents: A review. *Chemosphere*, 287(132080).
- [29] D. L. Kouadio, M. Diarra, A. C. Djassou, B. Dibi, B. K. Dongui, K. Mamadou, & K. S. Traore. (s. d.). Etude expérimentale de l'adsorption du bleu 16 et du méthyle rouge sur du charbon issu de la coque de la cabosse de cacao. *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, 051(17-30).
- [30] M. Barkat, D. Nibou, S. Amokrane, S. Chegrouche, & A. Mellah. (2015). Uranium (VI) adsorption on synthesized 4A and P1 zeolites : Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Comptes Rendus Chimie*, 18(261-269).
- [31] N. K. Haro, I. V. J. Davila, K. G. P. Nunes, M. A. E. de Franco, N. R. Marcilio, & L. A. Féris. (2021). Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the adsorption of paracetamol in activated carbon in batch model and fixed bed column. *Applied Water Science*, 11-38.
- [32] A. P. Trzcinski & K. Harada. (2023). Adsorption of PFOS onto graphite intercalated compound and analysis of degradation by-products during electro-chemical oxidation. *Chemosphere*, 323(138268).

- [33] P. N. Kunene, P. N. Mahlambi, & T. Ndlovu. (2024). Adsorption of antiretroviral drugs, abacavir, nevirapine, and efavirenz from river water and wastewater using exfoliated graphite : Isotherm and kinetic studies. *Journal of Environmental Management*, 360(121200).
- [34] T. K. Tien DO. (2016). Evaluation des performances de la chromatographie sur couche mince haute performance (HPTLC) dans l'analyse (qualitative et quantitative) des métabolites secondaires. Thèse de doctorat. Université de Nice-Sophia Antipolis (France).
- [35] D. Michael & P. Mingos. (2020). *New Developments in Adsorption/ Separation of Small Molecules by Zeolites*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-63853-5>
- [36] General sources of information, U.S. Geological Survey Publication; Zeolites in sedimentary rocks. (1973). *Ch. in United States Mineral Resources, Professional Paper 820*.
- [37] B. Meroufel-Zenasni. (2015). Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes. Thèse de doctorat. Université de Lorraine (France).
- [38] O. Bouras. (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat. Université de Limoges (France).
- [39] H. Asnaoui, M. Sakout, M. Khalis, & O. Elbouggrani. (2015). Etude des équilibres d'absorption et biosorption du cadmium (II) par des algues marines ulva-lactuca. *JMES*, 7(1907-1913).
- [40] N. R. C. M. Castanho, R. A. de Oliveira, B. L. Batista, B. M. Freire, C. Lange, A. M. Lopes, A. F. Jozala, & D. Grotto. (s. d.). Comparative Study on Lead and Copper Biosorption Using Three Bioproducts from Edible Mushrooms Residues. *Journal of Fungi*, 7(441).
- [41] N. Akou. (2010). Adsorption des métaux lourds par la poudre de coquillages de la côte de Bejaia. Thèse de doctorat. Université Abderrahmane Mira – Béjaia (Algérie).
- [42] R. K. Jyothi & P. K. Parhi. (2021). *Clean Coal Technologies*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-68502-7>
- [43] M. Sarlak, K. Jarrahan, A. J. McCue, J. A. Anderson, & Y. Tanino. (2024). Adsorption of organic acids in oil on crushed marble at varying temperatures and ambient pressure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 686(133231).
- [44] K. Anderson, M. Norgren, & M. Eriksson. (2009). Lignin removal from wastewater by adsorption. *International mechanical pulping conference article*, 280-285.

- [45] A. Albourine. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. *JMES*, 4(1049-1059).
- [46] N. N. Idris, T. S. Hamidon, N. S. Abdullah, L. Suryanegara, & M. H. Hussin. (s. d.). Potential of oil palm frond cellulose nanocrystals-activated carbon hydrogel beads for the removal of paracetamol from aqueous media. *Springer*, 29(1583-1607).
- [47] M. Benjelloun, Y. Miyah, G. A. Evrendilek, F. Zerrouq, & S. Lairini. (s. d.). Recent Advances in Adsorption Kinetic Models : Their Application to Dye Types. *Arabian Journal of Chemistry*, 21.
- [48] S. Kalam, S. A. Abu-Khamsin, M. S. Kamal, & S. Patil. (2021). *Surfactant Adsorption Isotherms : A Review*. 6(32342-32348).
- [49] A. N. Ebelegi, N. Ayawei, & D. Wankasi. (2020). Interpretation of Adsorption Thermodynamics and Kinetics. *Open Journal of Physical Chemistry*, 10(166-182).
- [50] O. Uner, U. Geçgel, & Y. Bayrak. (2019). Preparation and characterization of mesoporous activated carbons from waste watermelon rind by using the chemical activation method with zinc chloride. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(3621-3627).
- [51] Z. H. Mussa, L. R. Al-Ameer, F. F. Al-Qaim, I. F. Deyab, H. Kamyab, & S. Chelliapan. (2023). A comprehensive review on adsorption of methylene blue dye using leaf waste as a bio-sorbent : Isotherm adsorption, kinetics, and thermodynamics studies. *Springer*, 195-940.
- [52] M. Ajjoun, O. Imane, D. Khaoula, T. Rachid, R. W. Bussmann, & M. Elachouri. (2023). *Aloysia citrodora* Palau. In *Ethnobotany of Northern Africa and Levant, Ethnobotany of Mountain Regions* (Springer Nature Switzerland AG 2023).
- [53] I. Akkari, Z. Graba, N. Bezzi, F. Ait Merzeg, N. Bait, & A. Ferhati. (2021). Raw pomegranate peel as promise efficient biosorbent for the removal of Basic Red 46 dye : Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Springer*, 13(9).
- [54] I. Akkari, Z. Graba, N. Bezzi, M. Vithanage, & M. M. Kaci. (2022). New insights into the effective removal of Basic Red 46 onto activated carbon produced from pomegranate peels. *Springer*.
- [55] I. Akkari, L. Spessato, Z. Graba, N. Bezzi, & M. M. Kaci. (2023). A sustainably produced hydrochar from pomegranate peels for the purification of textile contaminants in an aqueous medium. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 31(100924).

- [56] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan. (2012). Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*, 317(9-14).
- [57] S. T. Al-Asadi, F. F. Al-Qaim, H. F. S. Al-Saedi, I. F. Deyab, H. Kamyab, & S. Chelliapan. (2023). Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution using low-cost adsorbent : Kinetic, isotherm adsorption, and thermodynamic studies. *Environ Monit Assess*, 195-676.
- [58] C. Aronica. (2010, novembre). La diffraction des rayons X : Principes et applications d'une méthode de caractérisation des arrangements atomiques dans les solides cristallisés. *L'actualité chimique*.
- [59] M.J. Binette. (1999). Nouveaux matériaux nanocomposites dérivés des polysilicates Lamellaires. Thèse de doctorat, Université d'Ottawa (Canada).
- [60] Y. L. de O. Salomón , J. Georgin, G. Simões dos Reis, É. Claudio Lima, M. L. S. Oliveira, Dison S. P. Franco, M. Schadeck Netto, D. Allasia, G. Luiz Dotto. (2020). Utilization of Pacara Earpod tree (*Enterolobium contortisilquum*) and Ironwood (*Caesalpinia leiostachya*) seeds as low-cost biosorbents for removal of basic fuchsin. *Environmental Science and pollution Research*, 27(26), 33307 – 33320.
- [61] H. N. Tran, S. H. Woo, S. Vigneswaran, H. C. Nguyen, T. V. Nguyen, A. H. Bandegharai, J. Rinklebe, A. K. Sarmah, A. Ivanets, G. Dotto, B. T. Tho, R. S. Juang, H. P. Chao. (2019). Removal of various contaminants from water by renewable lignocellulose-derived biosorbents: A comprehensive and critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(23), 2155–2219.
- [62] E. M. Rolim, A. M. B. da Silva, J. dos S. Batista, N. O. Serrao, L. O. Laier, F. A. de Freitas, G. F. Perotti, D. F. de M. de Carmo, G. de G. Celestino, & P. J. S. Maia. (2024). Removal of rhodamine B and methylene blue using residual Onecarpus bacaba Mart fibers as biosorbent : Kinetic and thermodynamic parameters. *Discover Water*, 4-13.
- [63] F. Rouessac & A. Rouessac. (2004). Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes (6<sup>e</sup> éd.). Dunod.
- [64] N. Priyantha, L. B. L. Lim, D. T. B. Tennakoon, E. T. Z. Liaw, C. H. Ing, & A. B. Liyandeniya. (2018). Biosorption of cationic dyes on breadfruit (*Artocarpus altilis*) peel and core. *Applied Water Science*, 8-37.

- [65] E. S. Okoebor, I. D. Anyaogu, M. C. Menkiti, & P. M. Ejikeme. (2022). Enhanced Removal of  $Pb^{2+}$  From Aqueous Solution Using Modified Extracts From Food Processing Wastes : Design of Experiments. *Research Square*.
- [66] F. Binczyk, J. Cwajna, & P. Gradon. (2017). ATD and DSC Analysis of IN-713C and ZhS6U-VI Superalloys. *Archives of Foundry Engineering*, 17(13-16).
- [67] N. K. L. G. Laure. (2004). Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite. Université de Limoges (France).
- [68] 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.
- [69] A. Acharya, G. Jeppu, C. R. Girish, B. Prabhu, V. R. Murty, A. S. Martis, & S. Ramesh. (2024). Adsorption of arsenic and fluoride : Modeling of single and competitive adsorption systems. *Heliyon*, 10(e31967).
- [70] A. A. Mizhir, H. S. Abbas, & A. A. Abdulwahid. (2020). Adsorption of carcinogenic dye Congo red onto prepared graphene oxidebased composites. *Desalination and Water Treatment*, 202(381-395).
- [71] R. M. da Silva, A. G. Viana, & V. E. dos Anjos. (2023). Biosorption of Antimony Species by Red Macroalgae and Cyanobacteria. *Research Square*.
- [72] A. B. Wozniak, A. Jedrzejczak, R. Wolski, S. Kaczmarek, A. N. Wiercinska, J. C. Piontek, S. Y. Kabas, & R. Pietrzak. (2024). A Study on the Adsorption of Rhodamine B onto Adsorbents Prepared from Low-Carbon Fossils : Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Analyses. *Molecules*, 29(1412).
- [73] A. Abubakar, N. A. Yasid, A. R. Othman, & M. Y. Shukor. (2023). Biosorption of Azo Dyes by Bacterial Biomass : A review. *JEMAT*, 11(38-51).
- [74] R. Dallel, A. Kesraoui, & M. Seffen. (2018). Biosorption of cationic dye onto "Phragmites australis" fibers: Characterization and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6(6) DOI:[10.1016/j.jece.2018.10.024](https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.024)

## **Résumé**

Dans ce mémoire, l'utilisation des déchets de la verveine citronnelle pour éliminer le colorant bleu de méthylène des solutions aqueuses a été étudiée. L'étude de l'effet de certains paramètres sur la capacité et le rendement d'adsorption a montré que les conditions optimales pour obtenir un taux maximal sont les suivantes :  $t = 45$  minutes ;  $C = 60$  mg/L ;  $pH = 4-8$  ;  $m = 0,15$  g d'adsorbant ; vitesse d'agitation = 200 tours/minute ;  $T = 20$  °C. Les données expérimentales ont été analysées à l'aide des modèles de Langmuir, Temkin et Freundlich. Les données d'équilibre correspondent bien à l'isotherme de Freundlich, révélant un processus d'adsorption en multicouches des particules de bleu de méthylène sur la surface de l'adsorbant. La cinétique d'adsorption du colorant sur cet adsorbant est bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre. L'étude thermodynamique révèle que l'adsorption du bleu de méthylène sur les feuilles de la verveine citronnelle est un processus spontané et endothermique.

## **Abstract**

In this thesis, the use of lemon verbena waste for the removal of methylene blue dye from aqueous solutions was studied. The investigation of the effect of certain parameters on adsorption capacity and yield showed that the optimal conditions for achieving a maximum rate are as follows:  $t = 45$  minutes;  $C = 60$  mg/L;  $pH = 4-8$ ;  $m = 0.15$  g of adsorbent; agitation speed = 200 rpm;  $T = 20$  °C. The experimental data were analyzed using Langmuir, Temkin, and Freundlich models. The equilibrium data fit well with the Freundlich isotherm, revealing a multilayer adsorption process of methylene blue particles on the surface of the adsorbent. The adsorption kinetics of the dye on this adsorbent are well described by the pseudo-second order model. The thermodynamic study reveals that the adsorption of methylene blue on lemon verbena leaves is a spontaneous and endothermic process.