



جامعة بجاية  
Tasdawit n Bgayet  
Université de Béjaïa

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abderrahmane MIRA de Béjaïa  
Faculté des Sciences Exactes  
Département chimie

# Mémoire de Master

## Theme :

---

Elimination d'un polluant organique par un déchet de  
bioadsorbant par la technique d'adsorption :  
dépollution, valorisation et modélisation

---

Master 2

Présenté par :  
M<sup>elle</sup> Biddouri Lylia

Année Universitaire 2024/2025

## 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.*

*J'exprime ma sincère gratitude à mon encadrant, Monsieur **Bezzi Nacer**, pour son accompagnement rigoureux, ses orientations précieuses et la bienveillance avec laquelle il a su encadrer ce travail.*

*Mes remerciements les plus sincères vont également à ma co-encadrante **Bouaouina Kenza** pour son accueil, sa disponibilité et sa confiance tout au long de mon travail.*

*Je tiens à remercier Madame **Fatiha Bouaifel Epse Barka** pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je remercie aussi Monsieur **Sifaoui Hocine** pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.*

*Je souhaite également remercier l'ensemble de nos enseignants pour l'enseignement de qualité qu'ils nous ont transmis au fil de notre formation, et qui a constitué la base solide de nos compétences.*

*Il me tient à cœur de remercier mutuellement mes camarades pour l'engagement, l'endurance et la complicité dont nous avons fait preuve tout au long de ce projet. Cette expérience fut non seulement un défi académique, mais aussi une aventure humaine que nous avons su mener à bien avec sérieux, solidarité et détermination.*

*Enfin, à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont apporté leur aide, leur écoute ou leur encouragement, je dis un grand merci.*

## Dédicaces

Je dédie ce modeste mémoire :

**À mon cher père Fouad, et à ma chère mère Hayette,**  
piliers de ma vie, dont l'amour et la confiance m'ont toujours portée.

**À ma grand-mère Tassadit,**  
source d'inspiration et de sagesse, présente dans mon cœur à chaque  
étape.

**À mes deux frères Aymen et Mouloud,**  
compagnons de route et soutiens constants.

**À mes amis fidèles : Tassia, Ines, Fatima, Walida, Ahlem,**  
complices de chaque moment, avec qui j'ai partagé défis et succès.

**À ma promotion M2 Chimie Analytique,**  
pour ces instants d'apprentissage collectif et d'entraide.

Et enfin, **à moi-même,**  
pour la persévérance et la détermination qui m'ont guidée tout au  
long de ce parcours.

*À vous tous, je dédie ce travail, fruit d'un chemin parcouru ensemble.  
Merci de tout cœur.*

*Lydia*

# Table des matières

Remerciements

Dédicaces

Liste des abréviations

Introduction générale 1

**I Revue bibliographique 3**

I.1 La pollution de l'eau . . . . . 3

I.2 Les sources de la pollution . . . . . 3

I.2.1 Les sources naturelles . . . . . 3

I.2.2 Les sources microbiologiques . . . . . 4

I.2.3 Les sources urbaines . . . . . 4

I.2.4 Les sources agricoles . . . . . 4

I.2.5 Les sources industrielles . . . . . 4

I.3 Différents types de polluants . . . . . 5

I.3.1 Les polluants organiques . . . . . 5

I.3.2 Les polluants inorganiques . . . . . 5

I.4 Généralités sur les colorants . . . . . 5

I.4.1 Historique . . . . . 6

I.4.2 Classification des colorants . . . . . 6

I.5 La toxicité des colorants . . . . . 7

I.6 Procédés de traitement de l'eau . . . . . 8

I.6.1 Le traitement physique . . . . . 8

I.6.2 Le traitement biologique . . . . . 8

I.6.3 Le traitement chimique . . . . . 8

I.7 Généralités sur la théorie de l'adsorption . . . . . 11

I.7.1 Les types d'adsorption . . . . . 12

I.7.2 Mécanisme d'adsorption . . . . . 13

I.7.3 Principaux facteurs influençant l'adsorption . . . . . 14

I.7.4 Les isothermes d'adsorption . . . . . 14

I.7.5 Modélisation des isothermes d'adsorption . . . . . 18

I.7.6 La cinétique d'adsorption . . . . . 19

I.7.7 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption . . . . . 20

**II Préparation et caractérisation de l'adsorbant et de l'adsorbat 22**

II.1 Préparation des adsorbats et des adsorbants utilisés . . . . . 22

II.1.1 Principales caractéristiques des adsorbats utilisés . . . . . 22

II.1.2 Préparation des solutions d'adsorbats . . . . . 23

II.2 Présentation et mode opératoire du bioadsorbant utilisé . . . . . 26

II.2.1 Présentation de l'adsorbant . . . . . 26

II.2.2 Préparation de l'adsorbant . . . . . 27

II.3 Détermination des paramètres physico-chimiques . . . . . 28

II.3.1	Masse volumique réelle . . . . .	28
II.3.2	Masse volumique apparente . . . . .	28
II.3.3	Le Volume poreux total (V.P.T) . . . . .	29
II.3.4	Le taux d'humidité . . . . .	29
II.3.5	Détermination du point de charge nul ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) . . . . .	30
II.4	Caractéristiques spectrales de l'adsorbant . . . . .	31
II.4.1	La diffraction des rayons X (DRX) . . . . .	31
II.4.2	La spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) . . . . .	32
<b>III Tests d'adsorption de Bleu de Méthylène et de Bézactive Orange par les feuilles d'olivier</b>		<b>34</b>
III.1	Les tests d'adsorption . . . . .	34
III.2	Optimisation des paramètres expérimentaux . . . . .	35
III.2.1	Influence du temps de contact et de la concentration initiale . . . . .	35
III.2.2	Influence de la masse de l'adsorbant . . . . .	37
III.2.3	Influence du pH de la solution sur le processus d'adsorption . . . . .	38
III.2.4	Influence de la température . . . . .	39
III.2.5	Influence de la force ionique . . . . .	39
III.3	Modélisation cinétique de l'adsorption . . . . .	40
III.3.1	Le modèle de diffusion intraparticulaire . . . . .	42
III.4	Modélisation des isothermes d'adsorption . . . . .	43
III.4.1	Le modèle de Langmuir . . . . .	43
III.4.2	Le modèle de Freundlich . . . . .	44
III.4.3	Le modèle de Temkin . . . . .	44
III.5	Etude de la thermodynamique de l'adsorption . . . . .	46
<b>Conclusion générale</b>		<b>48</b>

## Table des figures

I.1	Comparaison visuelle entre une source d'eau non polluée et un milieu aquatique pollué. . . . .	3
I.2	Mauvéine et colorants naturels végétaux . . . . .	6
I.3	Exemple de catastrophe écologique : mort de poissons à cause de la pollution de leur milieu de vie. . . . .	8
I.4	Diverses Méthodes utilisées pour le traitement des eaux polluées. . . . .	9
I.5	Terminologies appliquées à la technique d'adsorption. . . . .	12
I.6	Processus d'adsorption physique et chimique . . . . .	12
I.7	Le mécanisme du processus d'adsorption . . . . .	13
I.8	Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC. . . . .	15
I.9	Isothermes d'adsorption de Giles . . . . .	17
II.1	Aspect visuel des poudres de colorants utilisés dans cette étude. . . . .	23
II.2	Différentes concentrations des solutions de Bleu de méthylène et de Béactive orange. . . . .	25
II.3	Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène. . . . .	26
II.4	Courbe d'étalonnage du béactive orange. . . . .	26
II.5	Arbre d'olivier . . . . .	27
II.6	Photographies des déchets de feuilles d'olivier sous différentes formes. . . . .	28
II.7	Variation du pH final en fonction du pH initial de la solution pour le bioadsorbat FO. . . . .	31
II.8	Diffractogrammes RX de bioadsorbant FO. . . . .	32
II.9	Spectres FTIR des feuilles d'olivier après lavage. . . . .	33
III.1	Les étapes des tests d'adsorption. . . . .	35
III.2	Influence du temps de contact sur la capacité et le rendement d'adsorption du bleu de méthylène par le bioadsorbant FO. . . . .	36
III.3	Influence du temps de contact sur la capacité et le rendement d'adsorption de béactive orange par le bioadsorbant FO. . . . .	36
III.4	Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de BM(a) et de BO(b). . . . .	37
III.5	Influence du pH sur la capacité d'adsorption et le rendement de BM(a) et BO(b). . . . .	38
III.6	Influence de la température sur la capacité d'adsorption de BM(a) et de BO(b). . . . .	39
III.7	Influence de la force ionique sur la capacité d'adsorption de BM(a) et de BO(b). . . . .	40
III.8	Représentation du modèle cinétique de pseudo premier –ordre pour l'adsorption de BM(a) et de BO(a) sur les FO. . . . .	41
III.9	Représentation de modèle cinétique pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM(a) et BO(b) sur les FO. . . . .	42
III.10	Représentation du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de BM(a) et BO(b) sur les FO. . . . .	43
III.11	Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir de BM(a) et BO(b). . . . .	44

III.12	Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich de BM(a) et BO(b). . . . .	44
III.13	Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin de BM(a) et BO(b). . . . .	45
III.14	Variation de $lnce/qe$ en fonction de $1/T$ pour BM(a) et BO(b). . . . .	47

## Liste des tableaux

I.1	Principaux groupements chromophores et auxochromes . . . . .	6
I.2	Avantages et limitations des techniques physiques de traitement des eaux polluées . . . . .	10
I.3	Avantages et limitations des techniques chimiques de traitement des eaux polluées . . . . .	10
I.4	Avantages et limitations des techniques biologiques de traitement des eaux polluées . . . . .	11
I.5	Différences entre l'adsorption physique et chimique . . . . .	13
II.1	Principales caractéristiques du Bleu de méthylène. . . . .	22
II.2	Principales caractéristiques du Bézactive orange. . . . .	23
II.3	Caractéristiques Physico-Chimique des feuilles d'olivier . . . . .	29
III.1	Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM et BO par le bioadsorbant FO selon le modèle de pseudo-premier ordre. . . . .	41
III.2	Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM et de BO par le bioadsorbant FO selon le modèle de second-premier ordre. . . . .	42
III.3	Paramètres des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène. . . . .	46
III.4	Paramètres des isothermes d'adsorption bézactive orange. . . . .	46
III.5	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles d'olivier. . . . .	47
III.6	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bézactive orange par les feuilles d'olivier. . . . .	47

## Liste des abréviations

<b>A</b>	Absorbance ou densité optique
<b>pH</b>	Potentiel hydrogène
<b>BM</b>	Bleu de Méthylène
<b>BO</b>	Bezactive Orange
<b>FO</b>	Feuilles d'oliviers
<b>FTIR</b>	Fourier Transform Infrared (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>UV-Vis</b>	Spectroscopie UV-visible
<b>IS</b>	Isotherme d'adsorption
$I_0$	Intensité du faisceau incident
$I$	Intensité du faisceau transmis
$C_0$	Concentration initiale (mg/L)
$C_t$	Concentration à l'instant t (mg/L)
$C_e$	Concentration en équilibre (mg/L)
$V$	Volume de solution (L)
$m$	Masse de l'adsorbant (g)
$T$	Température (°C)
$q_t$	Quantité adsorbée à un instant t (mg/g)
$q_e$	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
$K_1$	Constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )
$K_2$	Constante de vitesse de second ordre ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$K_L$	Constante de Langmuir ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$R_L$	Facteur de séparation (modèle de Langmuir)
$K_f$	Constante du modèle de Freundlich
$n$	Intensité d'adsorption (modèle de Freundlich)
$B_T$	Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\Delta G$	Variation d'énergie libre de Gibbs (kJ/mol)
$\Delta H$	Variation d'enthalpie (kJ/mol)
$\Delta S$	Variation d'entropie (J/mol·K)
$R^2$	Coefficient de détermination (ou de corrélation)

---

## Introduction générale

Il est indéniable que le développement industriel a significativement amélioré les conditions de vie de l'être humain. Toutefois, cette évolution rapide s'est accompagnée de conséquences environnementales majeures, notamment la pollution des ressources en eau. Les activités industrielles, en particulier celles du secteur textile, génèrent des effluents liquides fortement chargés en polluants organiques tels que les colorants, représentant une menace sérieuse pour les écosystèmes aquatiques et la santé humaine[1].

L'eau, étant une ressource naturelle vitale, est aujourd'hui soumise à une pression croissante en raison de la raréfaction des réserves disponibles et de la dégradation de la qualité des eaux naturelles[2]. Les colorants synthétiques, largement utilisés dans les procédés de teinture textile, sont particulièrement redoutables en raison de leur structure aromatique complexe, de leur résistance à la biodégradation et de leur toxicité élevée. Parmi eux, le bleu de méthylène et le bézactive orange sont fréquemment utilisés et détectés dans les eaux usées industrielles. Ces colorants non seulement modifient la couleur des milieux récepteurs, mais ils réduisent aussi la pénétration de la lumière, perturbent la photosynthèse et peuvent provoquer des effets cancérigènes ou mutagènes[3].

Face à l'inefficacité de certaines méthodes de traitement conventionnelles, telles que la coagulation, l'oxydation chimique ou encore la filtration membranaire, les chercheurs se sont tournés vers des techniques plus écologiques, économiques et efficaces. Parmi elles, l'adsorption s'est imposée comme une méthode de choix pour l'élimination des colorants. Elle se distingue par sa simplicité de mise en œuvre, son coût relativement faible et sa capacité à éliminer même des concentrations très faibles de polluants[4].

Dans cette optique, l'utilisation de biosorbants d'origine naturelle a suscité un intérêt croissant ces dernières années. Cette technique, connue sous le nom de biosorption, repose sur l'utilisation de déchets végétaux ou agricoles pour fixer et retenir les polluants présents dans l'eau. Elle permet non seulement de traiter les eaux contaminées, mais aussi de valoriser des résidus naturels souvent abandonnés dans l'environnement. Plusieurs matériaux biosourcés ont été testés et documentés dans la littérature, notamment les coques de noix, les pelures de fruits, les graines, la sciure de bois ou encore les tiges végétales[1].

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi d'étudier la capacité d'adsorption des feuilles d'olivier, un déchet végétal abondant dans les pays du bassin méditerranéen, en particulier en Algérie. Ces feuilles, souvent considérées comme des résidus sans valeur, présentent en réalité un fort potentiel en tant que bioadsorbant grâce à leur richesse en composés phénoliques, fibres végétales et structures poreuses favorables à l'adsorption[5].

Ainsi, ce mémoire s'inscrit dans une double perspective : environnementale, en proposant une solution de dépollution des eaux contaminées par des colorants organiques, et économique, en valorisant un déchet agricole local. L'étude porte sur l'élimination de deux colorants représentatifs : le bleu de méthylène et le bézactive orange, en utilisant les feuilles d'olivier comme matériau bioadsorbant.

Afin d'atteindre cet objectif, nous avons procédé dans un premier temps à la préparation du bioadsorbant, suivie de sa caractérisation physico-chimique (analyses FTIR,

---

DRX ). Ensuite, nous avons étudié les conditions optimales d'adsorption (influence du pH, de la concentration initiale et du temps de contact, de la masse de l'adsorbant, de la température et de la force ionique ). Les résultats expérimentaux ont été interprétés à l'aide des modèles d'isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich et Temkin) ainsi que des modèles cinétiques (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire), en vue de comprendre le mécanisme d'adsorption mis en jeu.

Ce mémoire est structuré comme suit : une introduction générale pour poser le contexte et justifier le sujet, une synthèse bibliographique qui regroupe les notions théoriques et les études antérieures, une étude expérimentale divisée en deux chapitres, portant sur les essais d'adsorption du bleu de méthylène et du bézactive orange, et enfin une conclusion générale qui résume les principaux résultats et perspectives du travail.

---

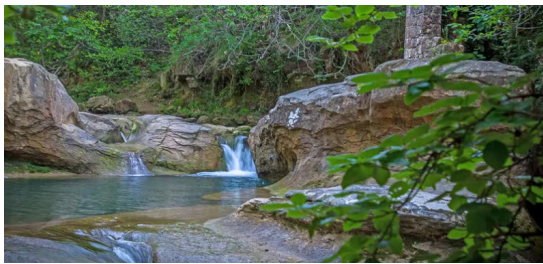
## Chapitre I : Revue bibliographique

L'eau est un composé essentiel pour la vie, sans elle la vie n'existerait pas sur terre. L'eau est une substance chimique composée de deux atomes d'hydrogène liés à un atome d'oxygène. En raison de sa nature polaire l'eau peut dissoudre une vaste gamme de substances, ce qui la rend indispensable à de nombreux processus chimiques et biologiques. Elle est vitale pour la vie sur terre et joue un rôle majeur dans la survie des êtres vivants, des végétaux ou d'autres organismes. L'eau contribue également au bon fonctionnement des écosystèmes et à la production alimentaire. En outre, elle contribue au maintien de la santé humaine en assurant une bonne hydratation et en aidant à prévenir certaines maladies. [6].

### I.1 La pollution de l'eau

La pollution de l'eau se définit comme la présence en concentration significative de substances chimique, physique ou biologique qu'elle soit liquides, solides ou gazeuses dans un milieu aquatique. Cette contamination altère la qualité de l'eau au point de la rendre impropre à la consommation humaine, à l'irrigation agricole ou à d'autres usages essentiels. Elle peut affecter aussi bien les eaux de surface (rivières, lacs, mers) que les eaux souterraines (nappes phréatiques) et résulte majoritairement des activités humaines telles que les rejets industriels, agricoles (pesticides, engrais) et domestiques (eaux usées non traitées). Ce phénomène entraîne une dégradation écologique importante : il perturbe les écosystèmes aquatique compromet la biodiversité et représente un danger pour la santé humaine. A ce titre, la pollution de l'eau constitue aujourd'hui l'un des enjeux environnementaux les plus préoccupants à l'échelle mondiale [7].

La pollution est à l'origine de la dégradation de l'apparence du milieu naturel figure I.1



(a) Source d'eau non polluée



(b) Milieu aquatique pollué

FIGURE I.1 – Comparaison visuelle entre une source d'eau non polluée et un milieu aquatique pollué.

### I.2 Les sources de la pollution

#### I.2.1 Les sources naturelles

Les sources naturelles constituent les principales pollutions hydriques. En effet, lorsque l'eau entre en contact avec l'atmosphère riche en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), une réaction

---

chimique se produit, entraînant la formation d'acide carbonique( $H_2CO_3$ ). Ce processus conduit à l'acidification de l'eau et par conséquent à sa pollution [8].

### **I.2.2 Les sources microbiologiques**

Les sources microbiologiques peuvent être constituées un facteur de risque pour diverses pathologies, notamment celles affectant le système digestif. La présence de micro-organismes pathogènes dans l'eau tels que les bactéries, virus ou parasites peuvent fortement altérer sa qualité microbiologique. Cette contamination peut résulter d'un traitement insuffisant ou d'une mauvaise désinfection des réseaux de distribution, comme les canalisations, entraînant ainsi la circulation d'une eau impropre à la consommation [9].

### **I.2.3 Les sources urbaines**

Dans le contexte urbain, la majorité des sources proviennent principalement des activités domestiques, avec une prédominance des eaux contenant des excréta humains (urines et matières fécales), ainsi que des eaux provenant des toilettes, du nettoyage des habitations et du lavage des denrées alimentaires. Il est à noter que les réseaux urbains peuvent aussi recevoir des effluents industriels, qui conformément à la réglementation, doivent faire l'objet d'un prétraitement visant à en rapprocher les caractéristiques physico-chimiques de celles des eaux usées domestiques, en vue d'un traitement collectif efficace [10].

### **I.2.4 Les sources agricoles**

Les activités agricoles constituent une source significative de pollution hydrique, principalement en raison de l'usage intensif d'engrais et de pesticides. Ces substances, riches en nutriments (phosphore et azote), en carbone organique, en résidus chimiques et en micro-organismes, s'écoulent vers les eaux de surface. La généralisation de l'agriculture industrielle a amplifié cette pollution, désormais observée dans de nombreux pays à travers le monde [11].

### **I.2.5 Les sources industrielles**

La pollution industrielle est l'une des principales sources de dégradation de l'eau. Elle résulte des rejets des effluents industriels et de l'utilisation de combustibles fossiles, qui affectent également la qualité de l'air. Chaque jour plus de 2 millions de tonnes d'eaux usées sont déversées dans l'environnement. Le problème est particulièrement grave dans les pays en développement, où la majorité des eaux usées sont rejetées sans traitement préalable [12].

Toute substance introduite dans l'environnement peut provoquer des effets indésirables ou altérer la qualité des ressources en eaux est considérée comme un polluant, avec des impacts potentiels à court ou à long terme. Les divers polluants présents dans les effluents peuvent être catégorisés en fonction de :

— **Leur taille**

- Matières en suspension(  $>10 \mu m$  ).
- Matières colloïdales(1 à  $10 \mu m$ ).
- Matières dissoutes ( comme les colorants et les métaux lourds).
- Substances non miscibles (comme les huiles et les hydrocarbures).

- 
- **Leur aptitude à la dégradation.**
  - **Leur nature chimique**
    - Polluants organiques( pesticides, colorants, détergents...).
    - Polluants inorganiques( métaux lourds, sels minéraux)[13].

## I.3 Différents types de polluants

L'eau peut être rendue non potable par une variété de polluants, à l'exemple des métaux, les contaminants émergents, les polluants organiques et les polluants inorganiques [14].

### I.3.1 Les polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes.[15]. Ils sont constitués de carbone, d'hydrogène et d'autres éléments. Ces polluants peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. Des exemples courants comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), polychlorobiphényles (PCB), le trichloréthylène (TCE) et le perchloroéthylène (PCE). Ils sont nocifs pour l'environnement et la santé à cause de leur toxicité. La pollution organique provient généralement du secteur industriel (usines textile), de l'agriculture ou d'une mauvaise gestion des déchets et des gaz d'échappement des véhicules [16].

### I.3.2 Les polluants inorganiques

Les polluants inorganiques sont des composés non organiques issus de sous-produits tels que l'énergie radiative, du bruit, de la chaleur ou de la lumière. Ils composent à la fois des éléments majeurs où environ 12 éléments, 28 constituants mineurs et 13 éléments mineurs moins courants [17].

Les types de polluants inorganiques par lesquels l'eau est souillée sont : les acides, les bases, les déchets chimiques inorganiques, les métaux lourds, etc.

## I.4 Généralités sur les colorants

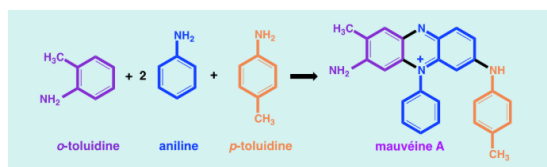
Un colorant se définit comme un produit organique insaturé, aromatique et soluble, capable de teinter durablement divers matériaux tels que les tissus, le cuir ou le papier. Leur caractéristique colorante est basée sur la présence de groupes chromophores, responsables de l'absorption sélective de certaines longueurs d'onde dans le domaine visible (entre 380 et 750 nm), ce qui produit la couleur perçue. Le seconde groupe est l'auxochrome de nature polaire, interagissant avec les fibres par des liaisons chimiques ou physiques, renforçant l'affinité entre le colorant et le matériaux et améliorant ainsi la stabilité et l'intensité de la coloration [18]. Le tableau I.1 rapporte les groupements chromophores et auxochromes des colorants.

TABLEAU I.1 – Principaux groupements chromophores et auxochromes

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyle (-C=C-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alcoxy (-OR)
Soufré (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

### I.4.1 Historique

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne, où les hommes utilisaient des pigments naturels extraits de végétaux (Figure I.2), de minéraux ou d'animaux pour la peinture et la teinture de papier, de la peau et des vêtements, etc. Les civilisations développaient déjà des échanges commerciaux actifs autour de colorants précieux tels que l'indigo, la pourpre ou le safran. Leur utilisation s'est maintenue pendant plusieurs siècles, jusqu'à la première moitié du XIX<sup>e</sup> siècle [19]. Cependant, cette situation change radicalement en 1856, le chimiste britannique William Henry Perkin découvre accidentellement la mauvéine (Figure 2), le premier colorant synthétique. Cette découverte marque le début de l'industrie moderne des colorants [18].



(a) Structure chimique de mauvéine



(b) Colorants naturels extraits dans les légumes

FIGURE I.2 – Mauvéine et colorants naturels végétaux

### I.4.2 Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon deux critères principaux : leur structure chimique et leur domaine d'application sur divers substrats (papier, textile, cuir, matières plastiques, etc.). On distingue deux catégories de classification : chimique et tinctoriale [20].

#### La classification chimique

- Les colorants azoïques : ils représentent sur plus de 50 pour cent des colorants commerciaux, caractérisés par la présence d'un groupe azo (-N=N-) dans leur structure

---

chimique. Ils sont largement utilisés dans l'industrie textile, pharmaceutique, plastique, cuir et papeterie [21].

-Les colorants anthraquinoniques : C'est la deuxième catégorie après les colorants azoïques, ils sont identifiés dans les matériaux d'emballage des momies datant de plus de 4000 ans [22]. Leur structure chimique dérive de l'anthracène et leur chromophore est constitué d'un noyau quinonique pouvant porter divers groupements tels que les hydroxyles ou les amines [23].

-Les colorants Nitrés et nitrosés : Les colorants nitrosés sont caractérisés par la présence d'un groupe nitro ( $-\text{NO}_2$ ) en position ortho par rapport à un groupement donneur d'électron (hydroxyle ou groupes aminés) [24].

- Les colorants triphénylméthanés : C'est des colorants monométhines possédant trois cycles aromatiques terminaux dont un ou plusieurs peuvent être substitués par des groupes primaires, amino secondaires ou tertiaires, ou encore groupes hydroxyles en position para par rapport au carbone méthine. Ces colorants sont utilisés comme des indicateurs colorés, dans le cosmétique et même pour l'impression [25].

- Les colorants indigos : Les indigoïdes sont considérés comme l'un des plus anciens colorants connus. Ils ont été extraits des plantes utilisées pour la teinture des textiles depuis plus de 500 ans. Aujourd'hui, ils sont appliqués en médecine, comme semi-conducteurs et en cosmétique [21].

-Les phtalocyanines : C'est des colorants organométalliques, obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Ils sont employés dans l'industrie, notamment les encres, les peintures et les plastiques [24].

## La Classification tinctoriale

La classification tinctoriale repose sur le domaine d'application des colorants et fournit des indications sur leur solubilité, leur affinité avec différents types de fibres, ainsi que sur le mode de fixation, notamment via le groupement auxochrome adapté. On définit 2 grandes catégories : les colorants solubles tels que les colorants basiques, les colorants acides, les colorants réactifs, les colorants directs et les colorants insolubles tels que les colorants dispersés, les colorants à cuve et les colorants pigmentaires [26].

## I.5 La toxicité des colorants

L'usage massif des colorants, notamment dans l'industrie textile, a entraîné le rejet d'effluents fortement pollués dans les milieux aquatiques. Chaque année, environ 700 000 tonnes de colorants sont produits dans le monde, dont près de 15 % sont déchargés dans l'environnement sans traitement préalable [27].

Ces effluents contiennent des substances organiques complexes, souvent toxiques et persistantes. De plus, la stabilité chimique des colorants rend leur dégradation difficile, voire impossible dans certains cas, réduisant ainsi leur biodégradabilité. Ces composés colorés perturbent également la photosynthèse en bloquant la pénétration de la lumière dans les milieux aquatiques [18], ce qui entraîne une diminution de l'oxygène dissous.

Cette altération des écosystèmes aquatiques peut provoquer des déséquilibres biologiques graves, allant jusqu'à la mortalité massive de poissons et d'autres espèces aquatiques, contribuant ainsi à une véritable catastrophe écologique. Une illustration de ce phénomène est présentée sur la figure I.3, où l'on observe des poissons morts à la surface de l'eau en raison de la pollution de leur milieu de vie.



FIGURE I.3 – Exemple de catastrophe écologique : mort de poissons à cause de la pollution de leur milieu de vie.

## I.6 Procédés de traitement de l'eau

Les eaux usées contiennent divers types de polluants, en particulier, les polluants organiques. Ils sont potentiellement dangereux pour l'environnement, l'homme et les organismes vivants. Face à ce défi environnemental, diverses méthodes physiques, chimiques et biologiques sont utilisées pour traiter les eaux polluées. Néanmoins, ces méthodes de séparation présentent des contraintes spécifiques en matière de conception, de fonctionnement et de coût. Il est donc crucial d'évaluer les avantages et les inconvénients de ces techniques dans l'élimination des divers polluants [28].

### I.6.1 Le traitement physique

La méthode physique d'épuration des eaux usées repose principalement sur des phénomènes de séparation mécanique ou de transfert de masse, tels que le microtamisage, la coagulation, la floculation, la sédimentation, la filtration ou encore l'adsorption. Ce processus est exploité comme première étape de traitement [29].

### I.6.2 Le traitement biologique

Un processus biologique naturel est largement utilisé pour l'épuration des eaux polluées. Ce mécanisme est basé sur la capacité des micro-organismes (bactérie, champignons) à dégrader la matière organique selon 2 méthodes : le traitement aérobie et le traitement anaérobie [29].

### I.6.3 Le traitement chimique

La méthode chimique est basée principalement sur des réactions d'oxydation (par exemple, le procédé Fenton), de réduction, et de précipitation, visant à dégrader ou transformer les polluants non biodégradables ou toxiques en composés moins nocifs [29].

La figure I.4 présente les principales méthodes utilisées pour le traitement des eaux polluées.

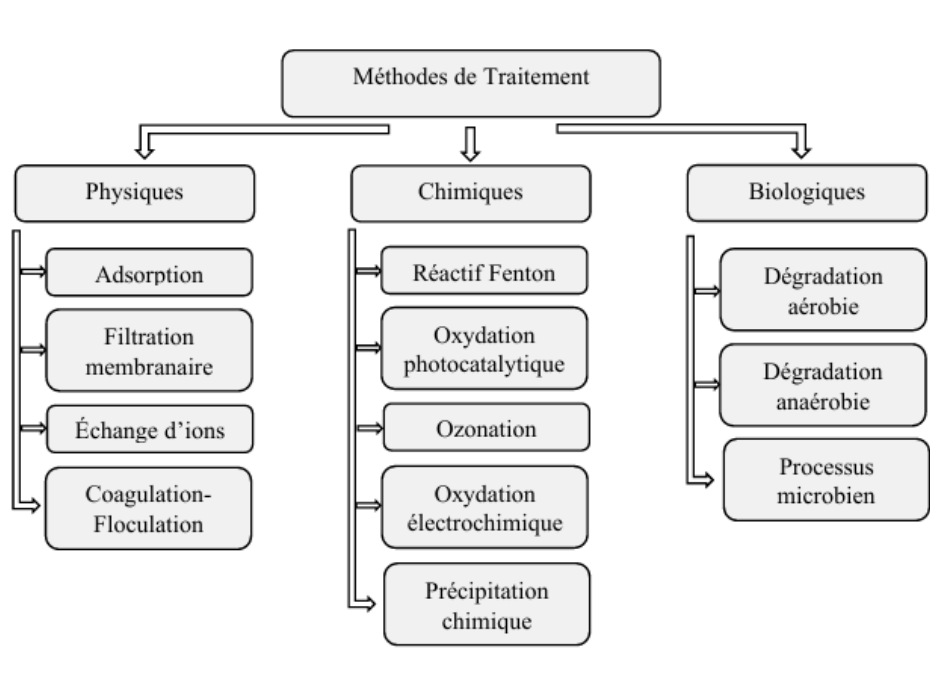


FIGURE I.4 – Diverses Méthodes utilisées pour le traitement des eaux polluées.

Les techniques de traitement des eaux polluées peuvent être classées en trois catégories principales : biologique, chimique et physique. Chacune de ces approches repose sur des mécanismes spécifiques pour éliminer ou transformer les polluants présents dans les effluents industriels et domestiques.

Les traitements physiques, tels que la filtration ou la décantation, visent essentiellement à séparer les matières en suspension et certaines particules solides. Les traitements chimiques s'appuient sur des réactions de précipitation, d'oxydation, de réduction ou de neutralisation pour transformer les contaminants dissous ou organiques complexes. Les traitements biologiques exploitent l'action de micro-organismes capables de dégrader les polluants organiques biodégradables en substances inoffensives.

Chaque catégorie de traitement présente des avantages et des limitations spécifiques en termes d'efficacité, de coût d'exploitation, de maintenance, d'impact environnemental et de domaine d'application. Le choix d'une méthode ou d'une combinaison de méthodes dépend de nombreux paramètres : type de pollution, charge polluante, objectifs de qualité de l'eau, contraintes réglementaires, et disponibilité des infrastructures techniques.

Les tableaux I.2, I.3 et I.4 présentent pour chaque technique de traitement (biologique, chimique et physique) une synthèse de ses principaux avantages et de ses limitations techniques. Cette comparaison permettra de mieux appréhender les spécificités de chaque approche et d'orienter les choix technologiques en fonction des contextes locaux et des objectifs de traitement visés.

TABLEAU I.2 – Avantages et limitations des techniques physiques de traitement des eaux polluées

<b>Techniques de Traitement</b>	<b>Avantages</b>	<b>Limitations</b>
Adsorption	Une bonne capacité d'adsorption des différents polluants.	Le coût élevé des adsorbants et des processus intensifs de régénération.
Échange d'ions	Une faible perte d'adsorbants pendant la régénération.	N'est pas efficace pour plusieurs polluants.
Filtration membranaire	Efficace pour divers polluants. Récupération et réutilisation possibles des produits chimiques et de l'eau.	Convient pour le traitement de faibles effluents.
Coagulation-Floculation	Économiquement faisable.	Une production élevée de boues.

TABLEAU I.3 – Avantages et limitations des techniques chimiques de traitement des eaux polluées

<b>Techniques de Traitement</b>	<b>Avantages</b>	<b>Limitations</b>
Réactif Fenton	Processus efficace. Pas besoin d'énergie pour activer le $H_2O_2$ .	La demi-vie est très courte.
Oxydation photo catalytique	Bonne élimination de divers polluant Sous-produits non toxiques.	Lent processus adapté pour de petites quantités de polluants.
Oxydation électrochimique	Processus rapide pour plusieurs polluants organiques et certains polluants inorganiques Sous-produits non dangereux.	Processus coûteux.
Précipitation chimique	Faible coût d'investissement et simple processus de fonctionnement.	Processus extra-coûteux pour l'élimination des boues.
Ozonation	Appliqué à l'état gazeux sans modification du volume	Non applicable pour certains polluants.

TABLEAU I.4 – Avantages et limitations des techniques biologiques de traitement des eaux polluées

<b>Techniques de Traitement</b>	<b>Avantages</b>	<b>Limitations</b>
Dégradation aérobie	Efficace pour l'élimination de plusieurs types de polluants organiques et inorganiques.	Production de boues. Processus coûteux.
Dégradation anaérobie	Des sous-produits tels que le gaz méthane peut être utilisé comme source d'énergie. Efficace pour plusieurs polluants organiques.	Un lent processus (nécessite de longs temps d'acclimatation de la microorganisme). La production des sous produits toxiques.
Processus microbien	Une bonne efficacité d'élimination pour plusieurs types de polluants avec un faible volume et une faible concentration.	Ne convient pas à la demande de l'industrie vu qu'elle ne peut pas traiter de grand volume d'effluents.

## I.7 Généralités sur la théorie de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface qui se produit spontanément. C'est une technique fréquemment utilisée comme méthode de séparation des phases, son application concerne principalement le traitement de l'eau et de l'air [30].

Sur le plan physico-chimique, l'adsorption consiste en la fixation des molécules d'un fluide à la surface d'un solide, d'une façon plus ou moins réversible. Ce processus correspond à l'accumulation des molécules du fluide à l'interface, impliquant un transfert de matière depuis la phase liquide ou gazeuse vers la surface solide. Cette interaction confère au solide des propriétés superficielles spécifiques, susceptibles d'influencer l'état d'équilibre du système.[30].

Seules quelques couches moléculaires superficielles sont concernées par l'adsorption. Les molécules de fluide retenues constituent l'adsorbat, tandis que le solide est appelé adsorbant. L'adsorption peut s'accompagner du phénomène inverse appelé désorption au cours duquel les molécules adsorbées se détachent de la surface du solide [30].

D'un point de vue thermodynamique, les réactions d'adsorption peuvent être classées en deux grandes catégories : les réactions endothermiques et les réactions exothermiques. Une réaction est dite endothermique lorsque le système d'adsorption absorbe la chaleur de l'environnement pour permettre à la réaction de se produire (l'enthalpie varie positivement). À l'inverse, une réaction exothermique implique une libération de chaleur par le système dans le milieu environnant après le processus d'adsorption( l'enthalpie varie négativement) [30].

Afin d'illustrer les différents types de pores et les mécanismes d'adsorption impliqués dans le processus, la figure I.5 présente les terminologies appliquées à la technique d'adsorption

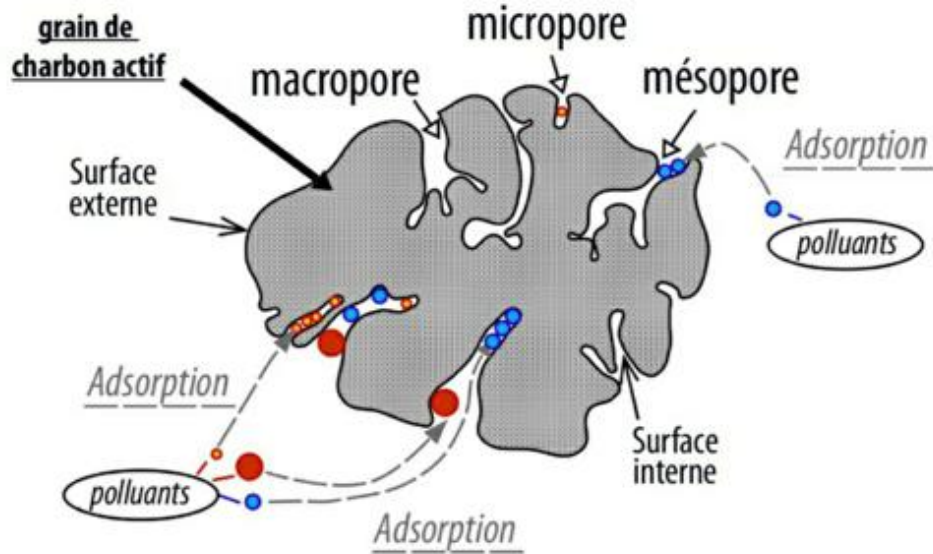


FIGURE I.5 – Terminologies appliquées à la technique d'adsorption.

### I.7.1 Les types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption, différenciés par la nature des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption), la figure I.6 présente les mécanismes fondamentaux de l'adsorption physique et chimique, permettant de mieux comprendre les interactions entre l'adsorbant et les molécules adsorbées.

#### Adsorption physique (physisorption)

Elle résulte des forces physiques de Van Der Waals. Elle est prédominante à basses températures et à faible énergie donc la molécule adsorbée n'est pas fortement liée [31].

#### Adsorption chimique (chimisorption)

Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle génère de fortes énergies d'adsorption ainsi favorisée par des températures élevées [31].

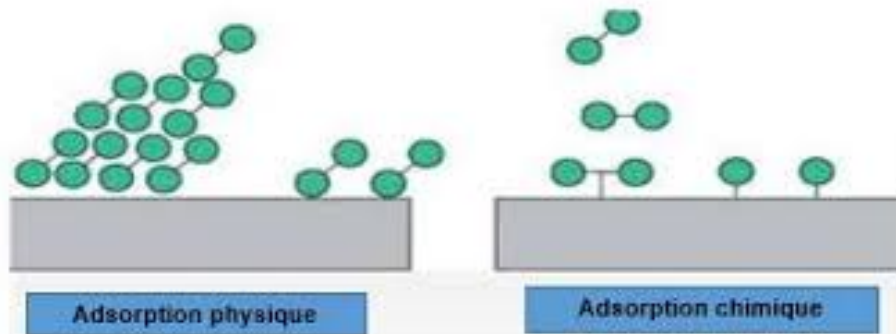


FIGURE I.6 – Processus d'adsorption physique et chimique

Le tableau ci-dessous présente une comparaison des principaux critères de distinction entre l'adsorption physique de l'adsorption chimique.

TABLEAU I.5 – Différences entre l'adsorption physique et chimique

Adsorption	Physique (physisorption)	Chimique (chimisorption)
Énergie d'adsorption (kcal/mol)	5 à 10	10 à 100
Nature des interactions	Liaisons faibles (Van der Waals)	Liaisons fortes (forces ioniques)
Caractéristique du phénomène	Non spécifique	Spécifique
Vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Réversibilité d'adsorption	Élevée	Limitée / irréversible
Cinétique	Très rapide	Lente
État de surface	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche

## I.7.2 Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption d'un adsorbant par un adsorbant peut être expliqué par quatre étapes :

**Étape 1** : Diffusion en masse.

**Étape 2** : Diffusion externe : déplacement des molécules d'adsorbant de la solution en vrac jusqu'à la surface de l'adsorbant, à travers la couche limite.

**Étape 3** : diffusion intraparticulaire : migration des molécules à l'intérieur des pores de l'adsorbant depuis sa surface externe.

**Étape 4** : Adsorption entre l'adsorbant et les sites actifs de l'adsorbant [13]. Ces étapes de diffusion, illustrées dans la figure I.7, permettent d'obtenir des informations sur le mécanisme et la cinétique du processus d'adsorption.

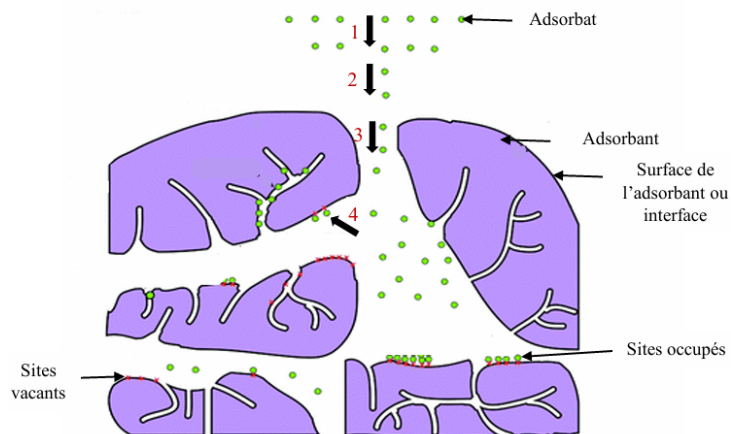


FIGURE I.7 – Le mécanisme du processus d'adsorption

---

### I.7.3 Principaux facteurs influençant l'adsorption

Une multitude de paramètres et de facteurs sont susceptibles d'exercer une influence sur le phénomène d'adsorption du soluté en phase liquide, nous citons particulièrement [16] :

#### La nature de l'adsorbant

La capacité d'adsorption dépend de plusieurs caractéristiques de l'adsorbant. On peut citer :

- la surface spécifique.
- la masse.
- la distribution de la taille des pores.
- la densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouvent à la surface.

#### La nature de l'adsorbat

L'efficacité de l'adsorption d'un fluide adsorbé par un solide adsorbant dépend de plusieurs conditions expérimentales :

- la nature des groupements fonctionnels (acides, basiques ou neutres).
- la masse moléculaire.
- La polarité.
- la taille des particules.
- la porosité.
- la solubilité

#### Les conditions opératoires

La qualité d'un fluide adsorbé par un solide adsorbant dépend des conditions expérimentales, notamment :

- le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- le pH du milieu.
- la concentration en adsorbant et en adsorbat.
- la vitesse d'agitation du milieu réactionnel.
- la température du milieu.

### I.7.4 Les isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbants/adsorbats ne se comportent pas de la même manière. Une isotherme d'adsorption correspond à une expression mathématique reliant la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre sur l'adsorbant à la concentration de l'adsorbat en solution à température constante, donc c'est une courbe qui représente la quantité de produit adsorbé par la masse initiale d'adsorbant en fonction de la concentration du produit restant dans le fluide à l'équilibre d'adsorption [32].

Au départ, les isothermes d'adsorption étaient théoriquement représentées par les interactions gaz/solide. Elles ont été récemment adaptées au cas des systèmes liquide/solide

en remplaçant les pressions relatives par la concentration à l'équilibre [32]. l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) a classé les isothermes d'adsorption selon le comportement des couples (adsorbant/adsorbat) en six types. En outre, Gils a fourni une autre classification spécifique aux liquides.

### La classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC

Les formes d'isothermes les plus rencontrées sont regroupées selon la classification établie par l'IUPAC en six catégories rassemblées dans la figure I.8. Cette classification est une simplification, car les isothermes expérimentales sont souvent plus complexes et résultent d'une combinaison des types I à V [33].

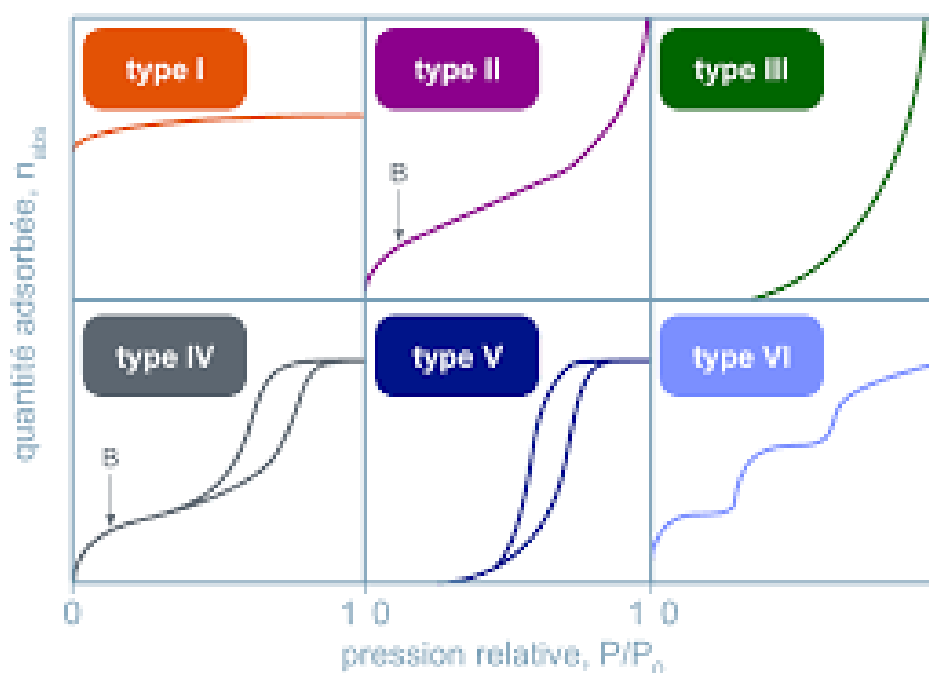


FIGURE I.8 – Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC.

#### Type I

Les isothermes de type I sont réversibles et se caractérisent par une courbe de forme concave par rapport à l'axe des pressions relatives [34]. Les isothermes de type I sont obtenues avec des adsorbants microporeux. La quantité adsorbée augmente rapidement à faible pression d'équilibre puis atteint un palier de saturation. Ce type d'isotherme est défini par une propriété de formation d'une couche monomoléculaire qui peut être de nature chimique ou physique, par exemple le système azote/charbon à 195 °C [30].

#### Type II

Les isothermes de type II correspondent à une adsorption en multicouches. Lorsqu'une couche monomoléculaire est entièrement formée, une couche polymoléculaire commence à se développer. Le point d'inflexion indique que la première couche est totalement saturée et l'apparition progressive des couches supplémentaires (multicouches) se produit à mesure que la pression relative augmente. L'accroissement continu de la quantité de gaz adsorbée reflète l'hétérogénéité énergétique de la surface, liée aux interactions entre

---

l'adsorbat et l'adsorbant, comme le système azote /alumine à 195 °C [30].

### **Type III**

Elle indique la formation d'une couche polymoléculaire dès le début de l'adsorption et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire [30]. Elles présentent des courbes de forme convexe. À faible pression, l'adsorption reste limitée, puis augmente fortement lorsque la pression devient élevée [35].

### **Type IV**

Les isothermes de type IV présentent des boucles d'hystérésis qui sont associées à la condensation capillaire dans les mésopores, indiquant que le chemin de l'adsorption est différent de celui de la désorption. La surface du solide retient des molécules de l'adsorbant lors de la désorption [30].

### **Type V**

Les isothermes de type V sont typiques des matériaux microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions intermoléculaires plus fortes que celles entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant[36].

### **Type VI**

L'isotherme de type VI décrit un processus d'adsorption en multicouches par étapes sur une surface uniforme non poreuse. La hauteur de chaque palier correspond à la capacité de la monocouche pour chaque couche adsorbée. Dans le cas le plus simple, cette capacité reste constante pour les deux ou trois premières couches formées [16].

## **La classification des isothermes d'adsorption par Giles**

Dans le cas des liquides, Giles et al. ont identifié quatre classes principales d'isothermes, désignées par S, L, H et C, Ces isothermes traduisent la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration résiduelle en phase liquide à l'équilibre. L'allure de chaque courbe, illustrée dans la figure I.9, donne des informations sur les mécanismes mis en jeu.[16]

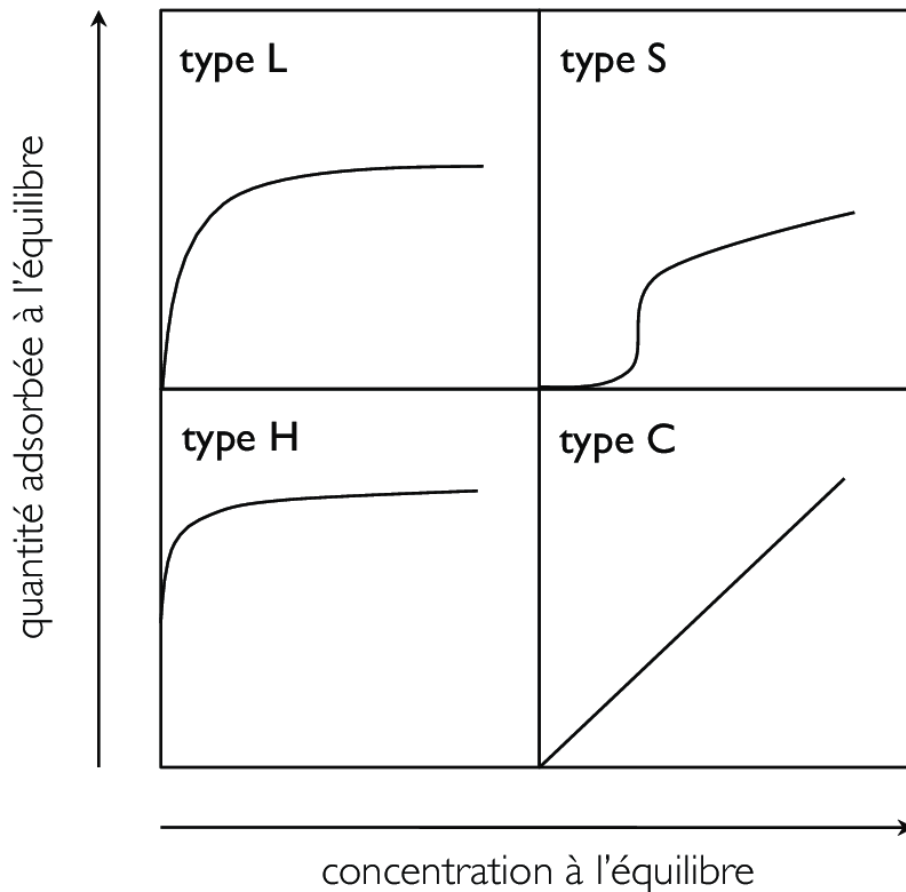


FIGURE I.9 – Isothermes d'adsorption de Giles

### Type L

L'isotherme de type L, dite de Langmuir est caractérisée par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations. Ce qui suggère une saturation progressive du solide, lorsque la concentration à l'équilibre tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante [16].

### Type S

Les isothermes de type S, également appelées isothermes de sigmoïdale, présentent à faible concentration une forme convexe. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption d'autres molécules en une ou plusieurs couches supplémentaires. Ceci est dû aux interactions par des forces de Van Der Waals entre les molécules [30].

### Type H

L'isotherme de type H, dite de haute affinité présente une pente initiale élevée. Elle indique une très forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant [16].

### Type C

L'isotherme de type C, également appelée isotherme linéaire ou à partition constante, elle est sous forme de ligne droite. La linéarité traduit le fait que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption [30].

---

### I.7.5 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les modèles mathématiques des isothermes d'adsorption sont particulièrement utiles en chimie physique et dans de nombreuses applications industrielles. Ils servent à identifier les propriétés intrinsèques des matériaux adsorbants et à analyser les paramètres influençant l'adsorption[30].

De nombreuses modélisations sont utilisées et parfois développées dans la littérature, où les modèles distingués sont : Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich , Dubinin Radushkevich et Redlich Peterson.

En général, les modèles les plus utilisés sont ceux de Langmuir, de Freundlich et de Temkin.

#### Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [36] :

- les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents.
- chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule.
- l'adsorption se fait en monocouche.
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'Équation I.1.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.1})$$

où :

- $q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- $C_e$  : concentration en solution à l'équilibre (mg/L),
- $q_m$  : capacité maximale d'adsorption (mg/g),
- $K_L$  : constante de Langmuir liée à l'affinité du site d'adsorption (L/mg).

L'équation linéaire de Langmuir s'écrit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{I.2})$$

#### Le Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents [36]. Il est 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, avec une distribution non uniforme de la chaleur d'adsorption et des affinités sur une surface hétérogène [37].

La forme non linéaire de cette isotherme est exprimée comme suit :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{I.3})$$

où :

- 
- $q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
  - $C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/L),
  - $K_f$  : constante de capacité d'adsorption de Freundlich,
  - $1/n$  : indicateur de l'intensité de l'adsorption.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich s'écrit :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{I.4})$$

### Le modèle de Temkin

Temkin et Pyzhew ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des interactions adsorbant /adsorbat dans l'isotherme d'adsorption et suggèrent qu'à cause de ces interactions la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certaine énergie de liaison [37]. Le modèle de Temkin a des formes non linéaires et linéaires.

La forme non linéaire s'écrit :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(KC_e) \quad (\text{I.5})$$

où :

- $q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- $C_e$  : concentration en solution à l'équilibre (mg/L),
- $R$  : constante universelle des gaz parfaits (8,314 J/mol·K),
- $T$  : température absolue (K),
- $b$  : constante liée à la chaleur de sorption (J/mol),
- $K$  : constante d'équilibre du modèle de Temkin (L/mg),

La Forme linéaire s'écrit :

$$q_e = B \ln C_e + B \ln K \quad (\text{I.6})$$

avec :

$$B = \frac{RT}{b} \quad (\text{I.7})$$

où :

- $B$  : constante de Temkin (mg/g), proportionnelle à la chaleur d'adsorption,

### I.7.6 La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la variation de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact [30]. La connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduit à la cinétique la plus rapide possible. De nombreux modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface fluide-solide [30]. Parmi ces modèles on cite le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-second ordre [16].

---

## Le modèle cinétique de pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre est le modèle le plus ancien des modèles. C'est un modèle proposé par Larggriegien en 1998 qui suppose que la vitesse de l'adsorption est proportionnelle à la différence entre les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant  $t$ . L'équation différentielle qui régit la cinétique d'adsorption est :

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

Où :

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

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

$k_1$  : constante de vitesse pour le modèle de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

## Le modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle traduit l'existence d'un équilibre entre espèces en solution et adsorbées, il est représenté par l'équation :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I.8})$$

où :

—  $k_2$  est la constante de vitesse du pseudo-deuxième ordre.

## Le modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire, proposé par Webber et Moris, décrit le transport des adsorbats à l'intérieur des pores de l'adsorbant et peut même être l'étape limitante de l'adsorption. Il établit une corrélation entre la quantité adsorbée et la racine carrée du temps, exprimée par l'équation suivante[38] :

$$q_t = K_{\text{id}} t^{1/2} + C \quad (\text{I.9})$$

Où :

—  $q_t$  ( $\text{mg}/\text{g}$ ) : quantité d'adsorbat adsorbée à l'instant  $t$ .

—  $K_{\text{id}}$  : constante de diffusion intra-particulaire( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ ).

—  $C$  : constante reliée à l'épaisseur de la couche ( $\text{mg}/\text{g}$ ).

## I.7.7 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption

L'adsorption de molécules à la surface d'un solide est accompagnée d'une variation de l'enthalpie et d'une variation de l'entropie [30]. C'est paramètres permettent de fournir des indications sur la nature, la faisabilité de l'adsorption, sur la base des conditions d'adsorption dépendantes de la température [37]. Ils ont été déterminés à l'aide des équations suivants :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{I.10})$$

Où :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{I.11})$$

avec :

- 
- $\Delta G^\circ$  : variation de l'énergie libre standard de Gibbs (kJ/mol).
  - $\Delta H^\circ$  : variation de l'enthalpie standard(kJ/mol).
  - $T$  : température absolue (K),
  - $\Delta S^\circ$  : variation de l'entropie standard (kJ/mol·K).
  - $R$  : constante des gaz parfaits,  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .
  - $K_d$  : constante d'équilibre du processus d'adsorption .

La constante d'équilibre thermodynamique, l'entropie et l'enthalpie peuvent être également déduites de l'équation :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{I.12})$$

En outre, le tracé du graphique  $\ln K_d$  en fonction  $1/T$  donne une ligne droite.Étant donné que  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont des constantes, la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite peuvent être utilisées pour déterminer respectivement la variation d'enthalpie et d'enthalpie [37].

---

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

Ce chapitre est consacré à la préparation et à la caractérisation des matériaux impliqués dans le processus d'adsorption étudié. Dans une optique de valorisation des déchets agricoles l'adsorbant utilisé dans ce travail est un matériau biosourcé : les feuilles d'olivier, sélectionnées pour leur abondance, leur faible coût et leur potentiel en tant que bioadsorbant. Les adsorbats ciblés sont deux colorants organiques largement utilisés dans l'industrie textile et connus pour leur impact environnemental : le bleu de méthylène, un colorant cationique, et le Bézactive orange, un colorant anionique. La diversité de ces deux molécules permet d'évaluer l'efficacité du bioadsorbant dans des conditions variées.

### II.1 Préparation des adsorbats et des adsorbants utilisés

#### II.1.1 Principales caractéristiques des adsorbats utilisés

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il a été synthétisé pour la première fois en 1876 par Heinrich Caro à partir de l'aniline et de la soude, au paravant, utilisé dans l'industrie textile. Aujourd'hui appliqué dans divers domaines et son utilisation intensive fait de lui un polluant préoccupant, difficile à éliminer des eaux usées [39].

Le bezactive orange également connu sous le nom de réactive orange 84 est un colorant largement utilisé pour la teinture des tissus en coton et en polyester. Il est classé comme un colorant azoïque réactif anionique, largement utilisé dans l'industrie textile, sa charge négative provient des groupes sulfonates, ce qui le rend soluble dans l'eau et efficace pour la teinture de fibres naturelles comme le coton [40]. Les principales caractéristiques de ces colorants sont rapportées dans les tableaux II.1 et II.2.

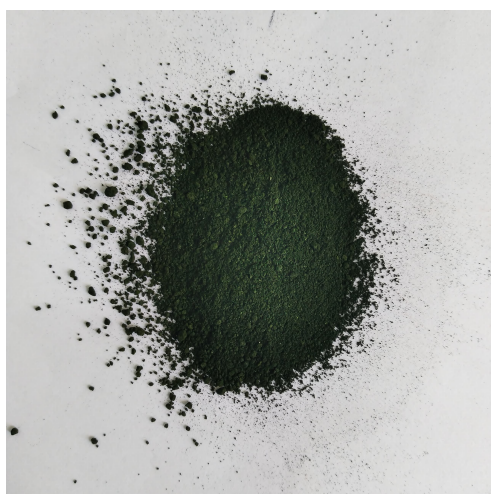
TABLEAU II.1 – Principales caractéristiques du Bleu de méthylène.

<b>Nom chimique</b>	3,7-bis(diméthylamino)-phénothiazin-5-méthylthioninium chloride
<b>Formule chimique</b>	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
<b>Nature chimique</b>	Colorant cationique
<b>Masse molaire</b>	319,9 g/mol
<b>Longueur d'onde maximale</b>	663 nm

TABLEAU II.2 – Principales caractéristiques du Bézactive orange.

<b>Nom chimique</b>	Bézactive orange
<b>Formule chimique</b>	$C_{58}H_{30}Cl_2N_{14}Na_8O_{26}S_8$
<b>Nature chimique</b>	Colorant anionique réactif
<b>Masse molaire</b>	1850.28 g/mol
<b>Longueur d'onde maximale</b>	490 nm

L'apparence des deux colorants en poudre, le bleu de méthylène et le Bézactive orange, est illustrée dans la figure I.1 afin de visualiser leur forme physique avant dissolution.



(a) Bleu de méthylène



(b) Bézactive orange

FIGURE II.1 – Aspect visuel des poudres de colorants utilisés dans cette étude.

## II.1.2 Préparation des solutions d'adsorbats

Dans le but de conduire diverses expériences d'adsorption, les solutions mères des deux colorants utilisés dans cette étude, à savoir le bleu de méthylène et le Bézactive orange, ont été préparées à une concentration de  $C_m = 500$  mg/L. Pour chaque colorant, une masse de 250 mg de poudre a été précisément pesée à l'aide d'une balance analytique. Cette masse a ensuite été dissoute dans un volume initial d'eau distillée dans un bécher, sous agitation. La solution obtenue a été transférée dans une fiole jaugée de 500 mL, puis complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée afin d'obtenir une solution homogène à la concentration désirée. Les solutions mères ont été conservées dans des flacons en verre bruns, à température ambiante et à l'abri de la lumière, afin de prévenir toute altération ou dégradation photochimique des colorants.

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

$$m = C_m \times V \quad (\text{II.1})$$

Où :

- 
- $m$  : masse du soluté (en mg).
  - $C_m$  : concentration massique de la solution mère en (mg/L).
  - $V$  : volume de la solution en (L).

Les solutions filles ont été préparées par dilution de la solution mère, les volumes pris de la solution mère pour préparer des solutions filles sont de 50 mL et à des concentrations variées. Elles sont calculées à l'aide de la loi de dilution :

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \quad (\text{II.2})$$

Où :

- $C_1$  : Concentration massique de la solution mère en (mg/L)
- $V_1$  : volume prélevé de la solution mère ( L),
- $C_2$  : concentration massique de la solution diluée ( mg/L),
- $V_2$  : volume final de la solution diluée ( L).

Les colorants utilisés comme adsorbats possèdent, en raison de leur couleur caractéristique, la capacité d'absorber sélectivement certaines longueurs d'onde de la lumière blanche. Cette propriété est exploitée pour déterminer la concentration en polluant dans les solutions aqueuses à l'aide de la spectrophotométrie UV-visible. Il s'agit d'une méthode rapide, fiable et facilement reproductible, permettant une analyse directe et précise des échantillons.

La spectrophotométrie UV-vis est une technique d'analyse qui repose sur l'interaction entre la lumière et la matière. Elle permet de mesurer les longueurs d'onde spécifiques de la lumière ultraviolette ou visible absorbées ou transmises par un échantillon, en comparaison avec un échantillon de référence. Cette interaction est influencée par la composition chimique de l'échantillon, ce qui permet d'obtenir des informations à la fois qualitatives et quantitatives.

Bien que cette technique soit appelée UV-visible, la plage de longueurs d'onde utilisée s'étend généralement de 190 à 1100 nm, couvrant ainsi le domaine UV, le visible, et une partie du proche infrarouge. [41]

Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer-Lambert qui permet de déterminer l'absorbance ( $A$ ) à partir de l'équation suivante :

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot l \cdot C = -\log(T) \quad (\text{II.3})$$

Où :

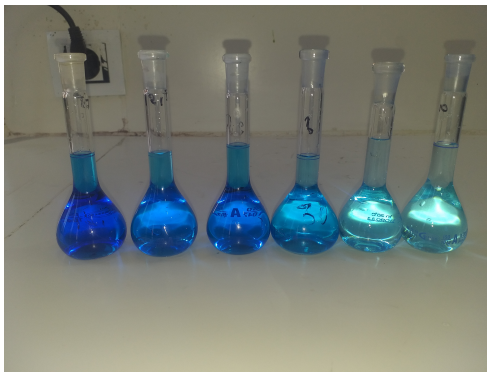
- $A$  : Absorbance de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$ .
- $I_0$  : Intensité du faisceau émergent.
- $I$  : Intensité du faisceau incident.
- $T = \frac{I}{I_0}$  : Transmittance.
- $\varepsilon$  : Coefficient d'absorption molaire ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).
- $l$  : Epaisseur de la cuve.
- $C$  : Concentration molaire de la solution absorbante ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

---

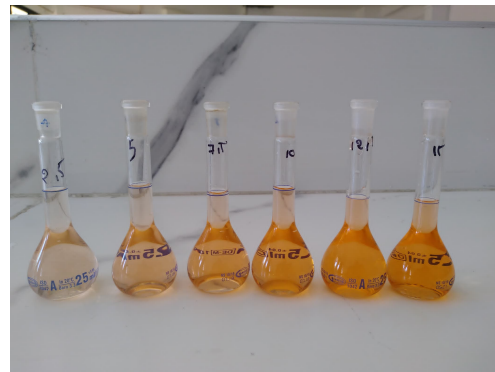
La loi de Beer-Lambert est vérifiée dans les conditions suivantes : - La lumière utilisée est monochromatique.

- 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 des colorants Bleu de Méthylène et Bézactive Orange en solution au cours des tests d'adsorption, des courbes d'étalonnage ont été établies. Pour cela, des solutions filles de concentrations 10, 20, 30, 40, 50 et 60 mg/L ont été préparées dans des fioles jaugées de 25 mL à partir des solutions mères . La figure II.2 illustre les différentes solutions étalons préparées pour chacun des deux colorants, permettant de visualiser la variation d'intensité de la couleur en fonction de la concentration.



(a) Série de solutions de Bleu de méthylène



(b) Série de solutions de Bézactive orange

FIGURE II.2 – Différentes concentrations des solutions de Bleu de méthylène et de Bézactive orange.

Les absorbances de ces solutions ont été mesurées à leurs longueurs d'onde maximales respectives,  $\lambda = 663 \text{ nm}$  pour le Bleu de méthylène et  $\lambda = 490 \text{ nm}$  pour le Bézactive orange. Ces mesures ont permis de tracer les courbes d'étalonnage, en rapportant les absorbances en fonction des concentrations. Les concentrations des colorants dans les échantillons testés ont ensuite été déterminées à l'aide des équations des droites d'étalonnages. Les figures II.3 et II.4 présentent les courbes d'étalonnage obtenues pour chaque colorant, en mettant en évidence la relation linéaire entre l'absorbance et la concentration.

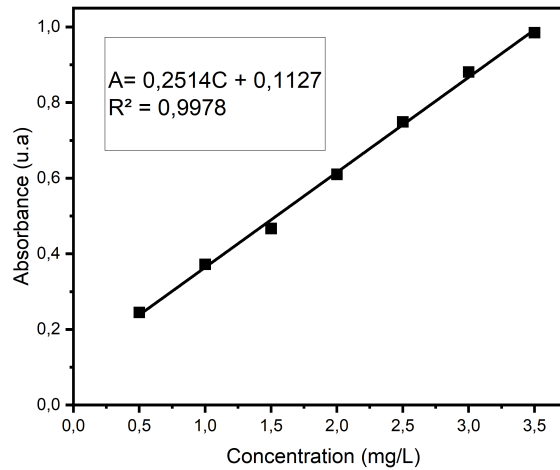


FIGURE II.3 – Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

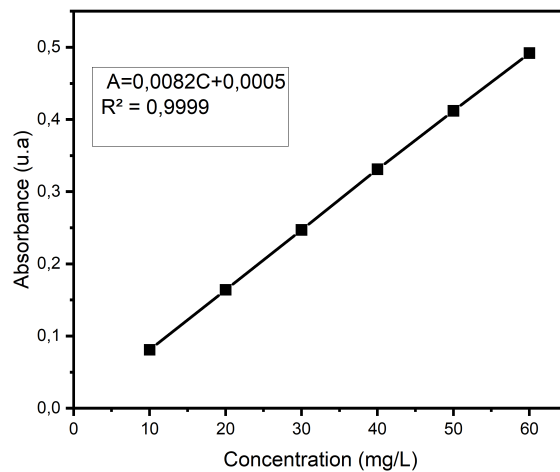


FIGURE II.4 – Courbe d'étalonnage du bézactive orange.

## II.2 Présentation et mode opératoire du bioadsorbant utilisé

### II.2.1 Présentation de l'adsorbant

L'olivier (Figure II.5), espèce prédominante dans le bassin méditerranéen représentant 98% des arbres en production, génère outre son fruit (une drupe ovoïde), divers sous-produits lors de la trituration (margines liquides et grignons solides) et de la taille (feuilles, brindilles, gros bois) [42]. La valorisation de ces résidus est essentielle pour la rentabilité du secteur oléicole et la réduction de leur impact environnemental. Les feuilles d'olivier, qui représentent environ 10% de la masse des olives récoltées et dont la composition chimique varie selon divers facteurs, sont particulièrement intéressantes pour leurs

---

propriétés radio-protectrices et anti-vieillessement dans l'industrie cosmétique et diététique (crèmes, solvants), ainsi que pour l'amélioration de la qualité et la conservation des aliments (huile, viande) dans l'industrie alimentaire. De plus, elles trouvent des applications en biochimie, dans les domaines pharmaceutique et thérapeutique, et même dans l'alimentation animale et la dépollution de l'environnement [43].



FIGURE II.5 – Arbre d'olivier

## II.2.2 Préparation de l'adsorbant

Nous avons réalisé une préparation mécanique de l'adsorbant (feuilles d'olivier) réduites en poudre, visant à augmenter sa surface spécifique et son homogénéité. Elle consiste en les opérations suivantes : séchage, broyage, lavage et homogénéisation.

Dans un premier temps, les feuilles d'olivier ont été lavées dans un récipient contenant de l'eau du robinet afin d'éliminer les impuretés superficielles. Elles ont ensuite été rincées à l'eau distillée pour enlever la poussière et les résidus fins. Les feuilles propres ont ensuite été séchées dans une étuve à une température de 100 °C pendant 24 h, jusqu'à élimination complète de l'humidité. Une fois sèches, les feuilles ont été broyées manuellement à l'aide d'un mortier pour obtenir une poudre fine. Cette dernière a été tamisée à l'aide d'un tamis 500 µm afin d'uniformiser la granulométrie. La poudre obtenue a ensuite été lavée à chaud à une température d'environ 80 °C, puis rincée plusieurs fois à l'eau distillée à température ambiante jusqu'à ce que le filtrat devienne clair. Enfin, la poudre a été filtrée puis séchée à 80 °C pour obtenir l'adsorbant final. La poudre obtenue est dénommée FO, prête à être utilisée pour les essais d'adsorption des colorants bleu de méthylène et bézactive orange en solution aqueuse.

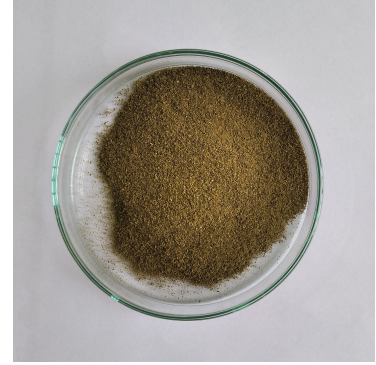
La Figure II.6 illustre les photographies des déchets de feuilles d'olivier sous différentes formes : (a) feuilles d'olivier prélevées, (b) feuilles avant lavage et (c) feuilles après lavage.



(a) Feuilles d'olivier prélevées



(b) Feuilles d'olivier avant lavage



(c) Feuilles d'olivier après lavage

FIGURE II.6 – Photographies des déchets de feuilles d'olivier sous différentes formes.

## II.3 Détermination des paramètres physico-chimiques

### II.3.1 Masse volumique réelle

Le volume poreux total d'un matériau est déduit de la mesure de ses masses volumiques réelle et apparente. La méthode utilisée pour déterminer la masse volumique réelle consiste en premier lieu à sécher une masse connue de poudre de feuille d'olivier à l'état brut à 105 °C pendant 24h. Ensuite on prélève 0,5g de matériau que l'on met dans un pycnomètre puis on le remplit avec le méthanol jusqu'au trait de jauge. La masse du matériau et le volume de méthanol utilisé, permettent de calculer la masse volumique réelle selon l'équation suivante :

$$\rho_{\text{réelle}} = \frac{m}{V_{\text{réel}}} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

- $\rho_{\text{réelle}}$  (g/mL) : Masse volumique réelle.
- $m$  (g) : Masse du matériau.
- $V_{\text{réel}}$  (mL) : Volume réel.

Où :

$$V_{\text{réel}} = V_p - V_m$$

- $V_m$  (mL) : Volume du méthanol.
- $V_p$  (mL) : Volume du pycnomètre.

### II.3.2 Masse volumique apparente

Pour déterminer la masse volumique apparente, nous avons utilisé la méthode de déplacement de liquide : une masse de 1g de matériaux est introduite dans une éprouvette remplie d'un volume connu d'eau distillée. L'augmentation de volume observée correspond au volume occupé par le matériau. La masse volumique apparente est calculée selon l'équation suivante :

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m}{V_{\text{app}}} \quad (\text{II.5})$$

---

Où :

- $\rho_{\text{app}}$  (g/mL) : Masse volumique apparente.
- $V_{\text{app}}$  (mL) : Volume de l'eau distillé.
- $m$  (g) : Masse du matériau.

### II.3.3 Le Volume poreux total (V.P.T)

Le volume poreux total (V.P.T) en mL/g est calculé par l'équation suivante :

$$V_{\text{poreux total}} = \frac{1}{\rho_{\text{app}}} - \frac{1}{\rho_{\text{réelle}}} \quad (\text{II.6})$$

### II.3.4 Le taux d'humidité

La teneur en eau est l'un des facteurs importants qui influence la capacité d'adsorption d'un adsorbant. Pour déterminer le taux d'humidité de notre échantillon, nous avons introduit une masse de 1g de l'échantillon dans un creuset de masse connue, puis on sèche l'ensemble dans l'étuve à une température 105 °C pendant 24h. Ensuite on a repesé leurs masses après séchage. Le taux d'humidité est calculé selon la relation suivante :

$$H(\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (\text{II.7})$$

avec :

- $m_1$  (g) : Masse du creuset vide.
- $m_2$  (g) : Masse du creuset + matériau avant séchage.
- $m_3$  (g) : Masse du creuset + matériau après séchage.

Le tableau II.3 présente les caractéristiques physico-chimiques des feuilles d'olivier, étudiées en vue de leur utilisation potentielle comme matériau adsorbant.

TABLEAU II.3 – Caractéristiques Physico-Chimique des feuilles d'olivier

Paramètres	Valeurs
Masse volumique réelle (g/ml)	0,781
Masse volumique apparente (g/ml)	0,5
Volume poreux total (V.P.T) (ml/g)	0,72
Taux d'humidité (H%)	0,1

La masse volumique réelle (0,781 g/ml) est nettement supérieure à la masse volumique apparente (0,5 g/ml), traduisant une structure interne poreuse. Cette porosité est confirmée par un volume poreux total élevé (0,72 ml/g), ce qui favorise une large surface spécifique, essentielle pour l'adsorption de polluants [5].

Une telle structure permet une meilleure diffusion des molécules cibles vers les sites actifs[44].

Par ailleurs, le faible taux d'humidité (0,1% ) est un atout significatif, car il limite la

---

compétition entre les molécules d'eau et les espèces polluantes, améliorant ainsi l'efficacité du processus d'adsorption [45].

Les caractéristiques physico-chimiques des feuilles d'olivier indiquent leur fort potentiel en tant que biosorbant pour le traitement des eaux usées. Ces propriétés rapprochent le matériau étudié à d'autres biomatériaux reconnus pour leurs performances adsorbantes, tels que les noyaux de fruits ou les déchets agricoles [46]. Ainsi, leur utilisation dans l'élimination des colorants, des métaux lourds ou d'autres contaminants présents dans les effluents industriels apparaît comme une option à la fois efficace et écologique.

### II.3.5 Détermination du point de charge nul ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )

Le point isoélectrique correspond au pH pour lequel la surface de l'adsorbant présente une charge nette nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans le mécanisme.

La charge de surface d'un matériau adsorbant dépend des équilibres acido-basiques ainsi que de la force ionique de la solution en contact avec ce matériau. Elle peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu :

- Si le pH de la solution  $< \text{pH}_{\text{PZC}}$  : la surface de l'adsorbant est globalement chargée positivement en raison de la protonation des groupements fonctionnels par les ions  $\text{H}^+$  en excès, dans ces conditions, l'adsorbant favorise l'interaction avec des espèces chargées négativement.

- Si le pH de la solution  $> \text{pH}_{\text{PZC}}$  : a surface devient négativement chargée suite à la déprotonation induite par les ions  $\text{OH}^-$ , rendant l'adsorbant attractif vis-à-vis des espèces cationiques [16].

Pour déterminer le Point de Charge Nulle de l'adsorbant, une série de six solutions a été préparée. Chaque solution contenait 50 mg d'adsorbant et 50 mL d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 0,15 M. Les pH initiaux de ces solutions ont été ajustés pour couvrir une gamme allant de 2 à 12, à l'aide de solutions de NaOH ou de HCl à 0,1 M. Après une agitation de 24 heures, le pH final de chaque solution a été mesuré. Les résultats obtenus pour le bioadsorbant FO sont rapportés dans la figure II.6.

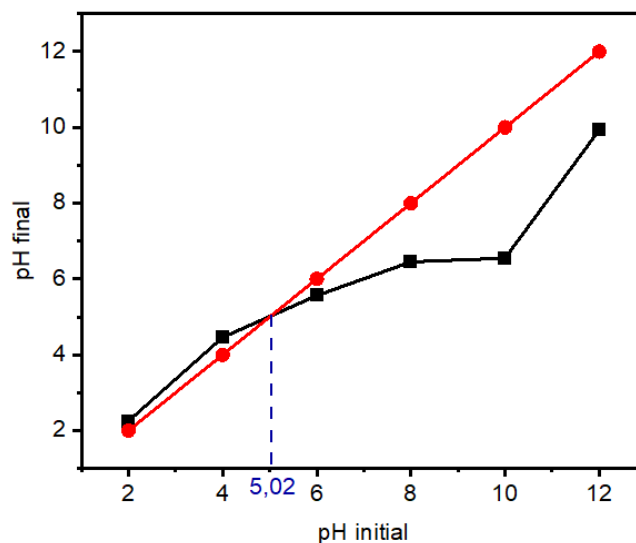


FIGURE II.7 – Variation du pH final en fonction du pH initial de la solution pour le bioadsorbant FO.

La figure II.7 illustre la variation du pH final en fonction du pH initial pour déterminer le point de charge zéro  $pH_{pzc}$  des feuilles d'olivier, situé à 5,02. Cette valeur indique que la surface de l'adsorbant est neutre à ce pH. En dessous, elle est chargée positivement, favorisant l'adsorption des polluants anioniques ; au-dessus, elle devient négative, ce qui est plus favorable à l'adsorption des cations. Ce comportement, typique des biosorbants riches en groupes fonctionnels (carboxyles, hydroxyles), confirme l'intérêt des feuilles d'olivier pour le traitement des eaux polluées par des colorants ou des métaux, selon le pH du milieu [44, 5].

## II.4 Caractéristiques spectrales de l'adsorbant

### II.4.1 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique couramment utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux. Elle permet d'identifier les phases minérales, de déterminer le degré de cristallinité et d'évaluer la nature structurale des substances, qu'elles soient organiques ou inorganiques. En exposant un échantillon à un rayonnement X, la DRX mesure l'intensité des rayons diffusés en fonction de l'angle d'incidence  $2\theta$  fournissant ainsi une « empreinte » caractéristique du matériau analysé [47].

Le diffractogramme de rayons X des feuilles d'olivier (Figure II.8) révèle une structure partiellement cristalline typique des matériaux lignocellulosiques. Le pic principal observé autour de  $2\theta \approx 22^\circ$  correspond à la cellulose cristalline, composant majoritaire des parois végétales. La présence de plusieurs pics moins intenses entre  $15^\circ$  et  $40^\circ$  indique une cristallinité modérée, due à la coexistence de phases amorphes (liées à l'hémicellulose et à la lignine) et de phases cristallines (associées à la cellulose). L'absence de pics nets à des angles élevés suggère une faible teneur en composés minéraux. Cette structure mixte, à la fois stable et réactive, est favorable à l'adsorption, car elle offre une bonne disponibilité de sites actifs. Ces résultats confirment que les feuilles d'olivier présentent des propriétés

---

structurales adaptées à une utilisation comme biosorbant dans le traitement des eaux usées[48, 49, 50].

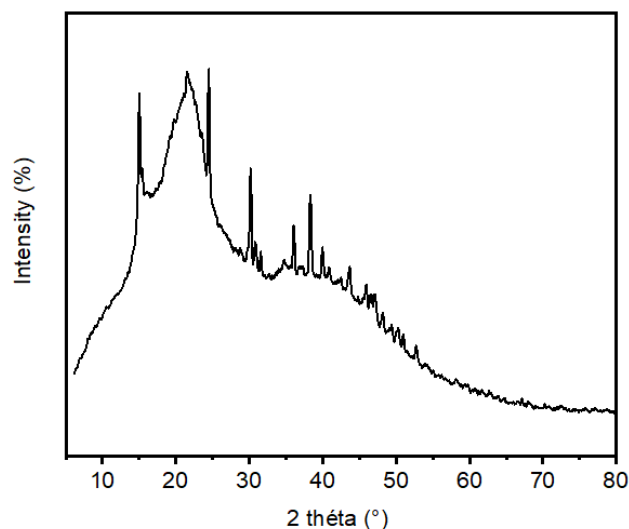


FIGURE II.8 – Diffractogrammes RX de bioadsorbant FO.

#### II.4.2 La spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre infrarouge (FTIR) de l'adsorbant à base de feuilles d'olivier met en évidence la présence de plusieurs groupes fonctionnels impliqués dans le processus d'adsorption. Une large bande autour de  $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation O–H des groupes hydroxyles, indiquant une surface hydrophile avec des possibilités de liaisons hydrogène. Les bandes observées près de  $2920\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations C–H des groupements méthyle et méthylène, caractéristiques des composés organiques tels que les lipides. Une bande prononcée autour de  $1730\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  traduit la présence de groupes carbonyles (C=O) ou de doubles liaisons C=C, généralement associés aux acides carboxyliques, tanins ou lignine. Des bandes supplémentaires situées vers  $1400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  sont liées aux déformations C–H et aux vibrations des cycles aromatiques, typiques des composés phénoliques. Enfin, la région comprise entre  $1100$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  révèle des vibrations C–O–C et C–OH, caractéristiques des polysaccharides comme la cellulose, l'hémicellulose et la pectine. L'ensemble de ces signaux confirme que la surface de l'adsorbant contient des fonctions actives capables d'interagir avec divers polluants, renforçant ainsi le potentiel des feuilles d'olivier comme biosorbant efficace dans les processus de dépollution [16, 5].

La figure III.9 présente le spectre infrarouge (FTIR) de l'adsorbant à base de feuilles d'olivier, mettant en évidence les principaux groupes fonctionnels impliqués dans le processus d'adsorption.

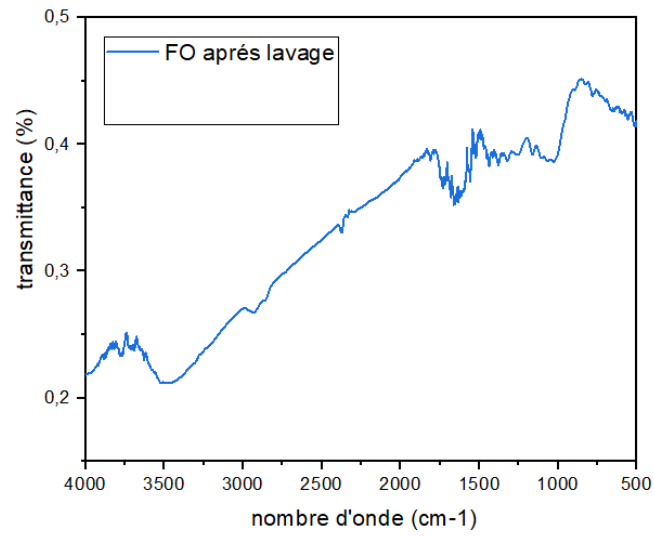


FIGURE II.9 – Spectres FTIR des feuilles d'olivier après lavage.

---

## Chapitre III : Tests d'adsorption de Bleu de Méthylène et de Bézactive Orange par les feuilles d'olivier

Notre étude porte sur l'utilisation de la technique d'adsorption pour l'élimination de deux colorants toxiques, le bleu de méthylène (BM) et le Bézactive orange (BO), présents dans des eaux usées. Ce chapitre se focalise sur l'évaluation de l'efficacité du biosorbant préparé à partir des feuilles d'olivier dans le but d'épurer des solutions aqueuses contaminées par ces deux colorants.

L'étude est basée 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 force ionique et la température. La cinétique et les isothermes d'adsorption, la modélisation des résultats expérimentaux ainsi que les paramètres thermodynamiques sont également présentés et commentés.

### III.1 Les tests d'adsorption

La méthode suivie pour réaliser les tests d'adsorption du BM et BO sur les feuilles d'olivier s'appelle la méthode « Batch » [51]. Les tests d'adsorption ont été réalisés dans des béchers contenant 50 mL d'une solution de colorant (bleu de méthylène ou bézactive orange), en présence d'une masse déterminée d'adsorbant préparé à partir de feuilles d'olivier. Les expériences ont été effectuées en faisant varier le pH de la solution ainsi que sa concentration, à température ambiante. À la fin de chaque test, un volume de 5 mL est prélevé et centrifugé pendant 5 minutes afin de séparer la poudre de l'adsorbant de la solution. L'analyse des échantillons a ensuite été réalisée par spectrophotométrie UV-Visible, à la longueur d'onde maximale d'absorption de chaque colorant ( $\lambda_{\max} = 663$  nm pour le bleu de méthylène et  $\lambda_{\max} = 490$  nm pour le bézactive orange) [16, 52]. La figure III.1 illustre les différentes étapes des tests d'adsorption. La concentration finale de l'adsorbant pour chaque expérience est déterminée à l'aide des courbes d'étalonnage correspondantes, ce qui permet de calculer la capacité d'adsorption ainsi que le taux d'élimination du colorant à l'aide des équations suivantes :

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (\text{III.1})$$

$$R = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

où :

- $C_i$  : concentration initiale du colorant (mg/L),
- $C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/L),
- $V$  : volume de la solution (L),
- $m$  : masse de l'adsorbant (g).

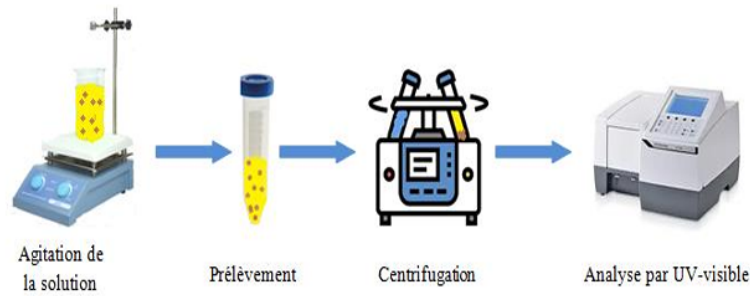


FIGURE III.1 – Les étapes des tests d’adsorption.

## III.2 Optimisation des paramètres expérimentaux

Afin d’obtenir de meilleures performances d’adsorption du système bleu de méthylène et Bézactive Orange / feuilles d’olivier, nous avons procédé à l’optimisation des principaux paramètres expérimentaux : le temps de contact, la concentration initiale, la quantité d’adsorbant, le pH, la température et la force ionique.

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

Le temps de contact adsorbant-adsorbat et la concentration initiale de l’adsorbat permettent de déterminer la durée et la quantité d’adsorbant les plus efficaces requises pour optimiser l’efficacité d’adsorption [53].

Pour étudier l’influence de ces deux paramètres, les expériences ont été réalisées dans les conditions expérimentales suivantes : concentrations de bleu de méthylène et de Bézactive Orange variant de 40 à 240 mg/L, un pH de la solution pour le bleu de méthylène pH=6,6 et pour le Bézactive Orange pH=2 , ainsi qu’une température ambiante égale (20 °C).

Les figures III.2 et III.3 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 et BO sur les feuilles d’olivier et son rendement, successivement.

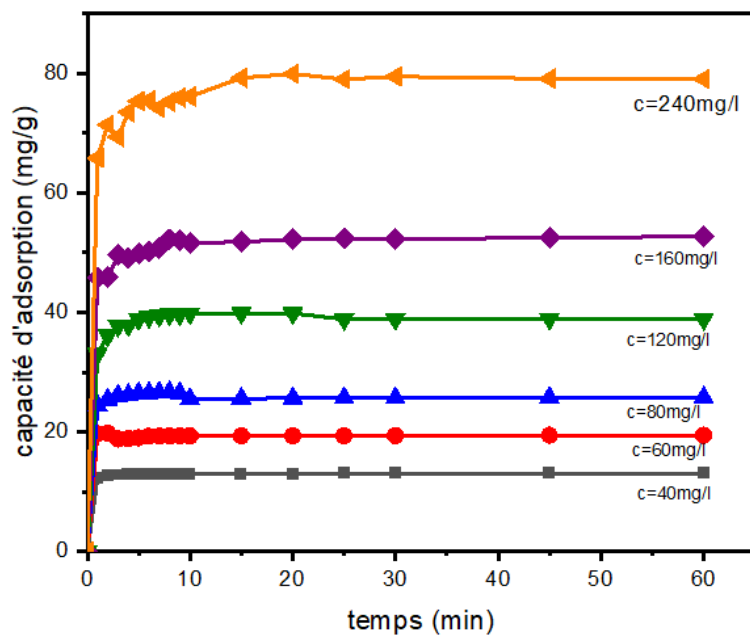


FIGURE III.2 – Influence du temps de contact sur la capacité et le rendement d'adsorption du bleu de méthylène par le bioadsorbant FO.

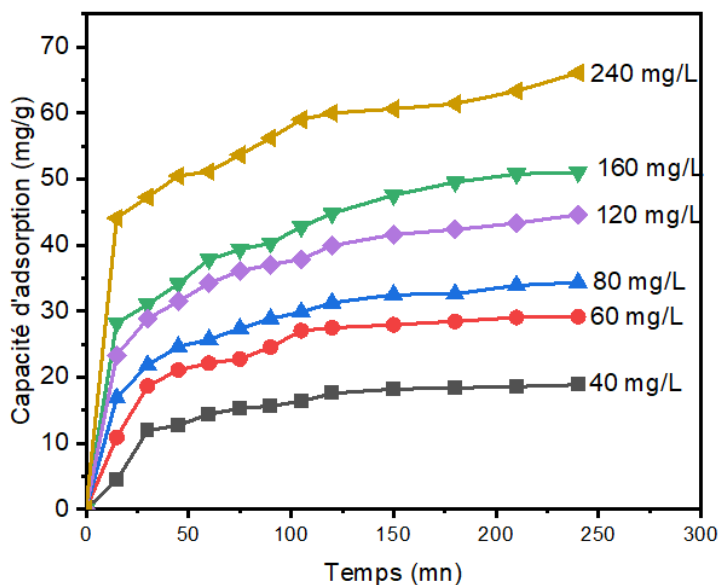


FIGURE III.3 – Influence du temps de contact sur la capacité et le rendement d'adsorption de bézactive orange par le bioadsorbant FO.

D'après ces résultats, on remarque que dès les premières minutes, le processus d'adsorption se déclenche pour les cinq concentrations étudiées. Ceci peut s'expliquer par la disponibilité totale des sites actifs (les pores). Après 15 minutes pour le bleu de méthylène (BM) et 150 minutes pour le Bézactive Orange (BO), l'adsorption ralentit, et la capacité

d'adsorption devient presque stable. Cela indique que la saturation des sites actifs est atteinte. De plus, l'augmentation de la capacité d'adsorption ( $q$ ) avec l'élévation de la concentration initiale en colorant s'explique par la présence d'un gradient de concentration plus important, générant ainsi une force motrice élevée pour le transfert de masse. Cette situation favorise la diffusion rapide des ions, tels que BM ou BO, depuis la solution vers les sites actifs présents à la surface de l'adsorbant [54].

Cette étude nous a permis de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre : 30 minutes pour le BM et 150 minutes pour le BO. De plus, nous avons identifié la concentration initiale optimale des solutions de BM et de BO à utiliser lors de l'étude des autres paramètres. Pour le BM, cette concentration est de 60 mg/L, menant à une capacité d'adsorption de 20 mg/g. Pour le BO, elle est de 25 mg/L, permettant d'atteindre un rendement de 99%.

### III.2.2 Influence de la masse de l'adsorbant

Pour identifier la masse optimale d'adsorbant dans le processus d'adsorption du système bleu de méthylène (BM), Bézactive Orange (BO) / feuilles d'olivier, une étude spécifique a été menée. Cette étude a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale ( $C_0$ ) : 60 mg/L
- Masse de l'adsorbant : 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3g
- Volume : 50 ml
- Vitesse d'agitation : 300 tr/min
- pH de l'eau distillé : 6,37
- temps d'équilibre : 15 min pour BM et 150 min pour BO
- Température de la solution : 20 °C

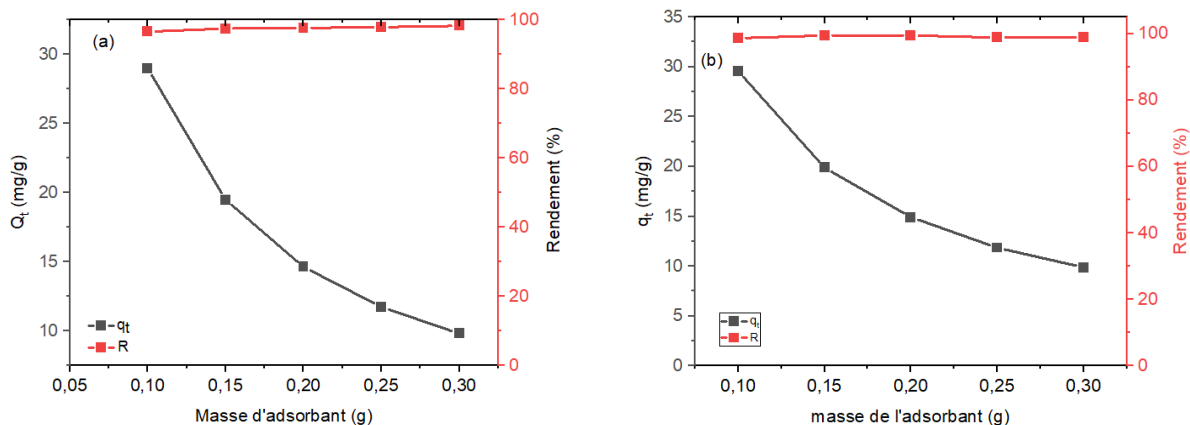


FIGURE III.4 – Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de BM(a) et de BO(b).

D'après les courbes de la Figure III.4, illustrant l'influence de la masse d'adsorbant (feuilles d'olivier) sur l'adsorption du BM et du BO, ces résultats révèlent que les meilleures capacités d'adsorption du BM et du BO sont respectivement de 28 mg/g et 29 mg/g. Ces capacités optimales sont atteintes pour une masse de 0,1 g de bioadsorbant. En outre, le taux d'élimination se maintient à une valeur supérieure à 90% pour les deux colorants. Ce qui peut être attribué à la saturation des sites d'adsorption, à l'agglomération des particules et à une réduction de la surface spécifique effective. Ce comportement

a été rapporté dans la littérature, notamment par Crini et Badot (2008) et Mouni et al. (2011), qui ont souligné qu'un excès d'adsorbant peut entraîner une baisse de l'efficacité par gramme, en raison du recouvrement des sites.

### III.2.3 Influence du pH de la solution sur le processus d'adsorption

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'adsorbé [55].

D'après les résultats illustrés dans la figure III.5, on remarque que le pH n'a pas d'influence significative sur l'adsorption du BM par les feuilles d'olivier. En revanche, il a un impact important sur l'adsorption du BO. Nous avons observé que la meilleure quantité d'adsorption pour le BO est obtenue à pH 2. À pH inférieur au pH de charge nulle, la surface du matériau étudié est chargée positivement. Par conséquent, nous avons choisi de retenir un pH de 6-6,5 pour le processus d'adsorption du BM, et un pH de 2 pour le BO. À pH acide, la surface de l'adsorbant est protonée, générant des groupes fonctionnels chargés positivement, tels que  $-\text{OH}_2^+$  et  $-\text{NH}_3^+$ . Ces groupes favorisent une forte attraction électrostatique avec les molécules du colorant anionique, en particulier via leurs groupes sulfonates ( $-\text{SO}_3^-$ ) [56]. Lorsque le pH augmente au-delà de 2, on observe une baisse rapide de la capacité d'adsorption. Cela s'explique par une diminution de la protonation de la surface, ce qui entraîne une réduction du nombre de sites chargés positivement disponibles pour l'interaction. En outre, la concentration croissante en ions  $\text{OH}^-$  à des pH plus élevés entre en compétition avec les anions du colorant pour les sites actifs et contribue à une répulsion électrostatique entre la surface de l'adsorbant (chargée négativement) et les molécules du colorant [57]. Par ailleurs, le degré d'ionisation des groupes acides sulfoniques du colorant peut également être affecté par le pH, réduisant ainsi l'efficacité de l'adsorption [58].

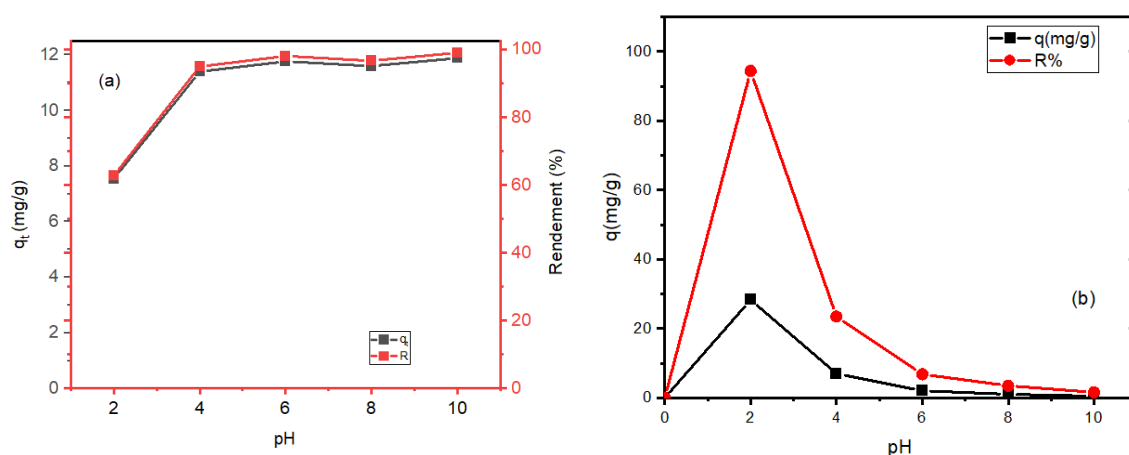


FIGURE III.5 – Influence du pH sur la capacité d'adsorption et le rendement de BM(a) et B0(b).

### III.2.4 Influence de la température

L'influence de l'effet de température dans le processus d'adsorption est un paramètre très important pour déterminer la température la plus adéquate à utiliser dans ce processus durant l'étude des autres paramètres. L'influence de la température sur la quantité de BM et BO adsorbée et représentée sur la figure III.6 pour les deux colorants. L'étude a été réalisée à des températures variées : 20, 30, 40 et 50 °C sous les conditions opératoires suivantes :

- $C_0 = 60$  mg/L
  - Volume = 50 mL
  - Masse d'adsorbant = 0,1 g,
  - pH de la solution : Optimisé pour le BM et pH 2 pour le BO
- Temps d'équilibre : 15 min pour BM et 150min pour BO.

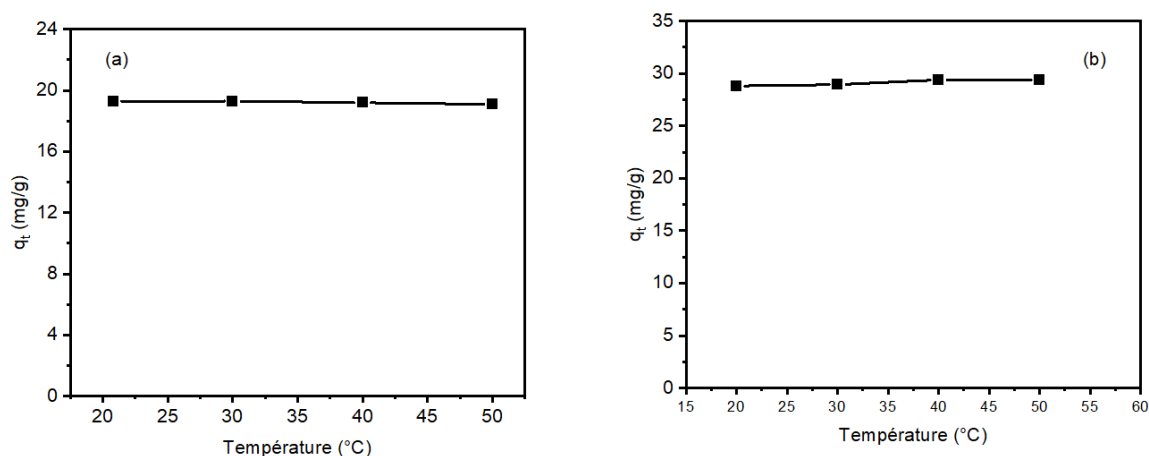


FIGURE III.6 – Influence de la température sur la capacité d'adsorption de BM(a) et de BO(b).

D'après la Figure III.6, il est observé que la température de la solution n'a pas d'effet significatif sur l'adsorption du BM et du BO sur les feuilles d'olivier. Les valeurs des capacités d'adsorption restent en effet proches pour toutes les températures étudiées. Par conséquent, la température de la solution ambiante est considérée comme la température optimisée pour ce processus.

### III.2.5 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 [16]. Pour étudier l'influence de la présence des cations de sodium ( $\text{Na}^+$ ) et les anions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) sur le phénomène d'adsorption du BM et BO sur les feuilles d'olivier, de différentes quantités de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) ont été ajoutées à la solution du BM et BO. Cette étude a été réalisée dans les conditions expérimentales suivantes :

- $C_0 = 60$  mg/L
- Temps de contact : 15min pour BM et 150min pour BO
- Masse de l'adsorbant : 0,1 g
- pH de la solution : Optimisé pour le BM et pH 2 pour le BO
- Température ambiante de laboratoire ( 20 °C

- Les concentrations des solutions NaCl utilisées sont : 0,1-0,2-0,3-0,4-0,5 M.

La figure III.7 illustre l'influence de la présence des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sur le processus d'adsorption du BM et de BO sur les feuilles d'olivier.

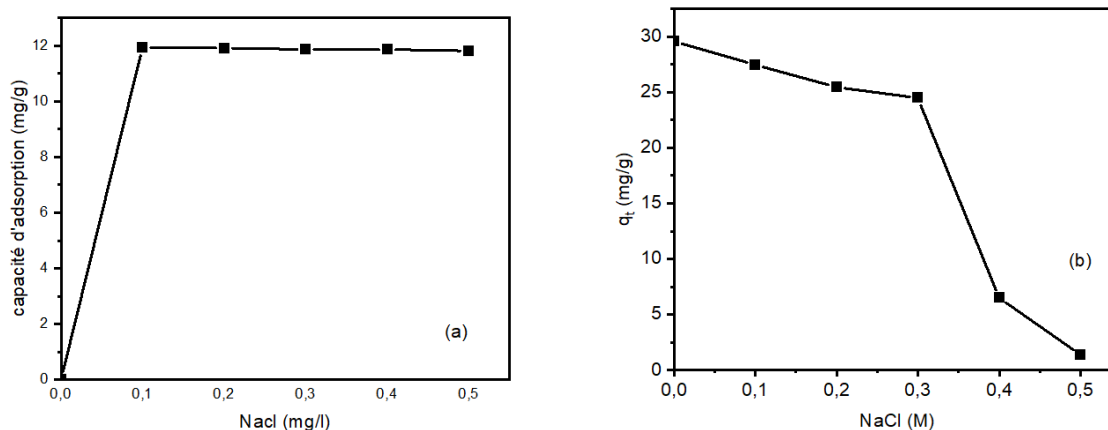


FIGURE III.7 – Influence de la force ionique sur la capacité d'adsorption de BM(a) et de BO(b).

D'après les courbes représentées dans la figure III.7, l'ion  $\text{Cl}^-$  ne présente pas d'influence significative sur l'adsorption du bleu de méthylène. En effet, la capacité d'adsorption reste stable pour toutes les concentrations de  $\text{Cl}^-$ . Cela est probablement dû à l'absence de compétition entre ces ions et les molécules du bleu de méthylène lors de l'adsorption sur la surface de l'adsorbant.

En revanche, pour le bézactive orange, une influence significative est observée. L'augmentation de la concentration en électrolytes entraîne une diminution de la capacité d'adsorption, ce qui pourrait s'expliquer par une compétition entre les ions présents en solution et les molécules de BO pour les sites actifs de l'adsorbant.

### III.3 Modélisation cinétique de l'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption permet d'évaluer la vitesse à laquelle l'adsorbant se fixe sur la surface de l'adsorbant. Elle joue un rôle essentiel dans la compréhension des mécanismes d'adsorption et dans le choix du modèle cinétique le plus approprié. Dans cette section, nous avons examiné trois modèles cinétiques : le modèle du pseudo-premier ordre, le modèle du pseudo-second ordre ainsi que le modèle de diffusion intra-particulaire. Le modèle pseudo-premier ordre a été retenu en raison de sa simplicité et de son utilisation fréquente dans l'étude de l'adsorption des composés organiques sur divers adsorbants. La figure III.8 illustre la validité de l'équation de Lagergren en traçant la relation suivante :  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$  et le tableau III.1 montre les valeurs des constantes caractéristiques de ce modèle

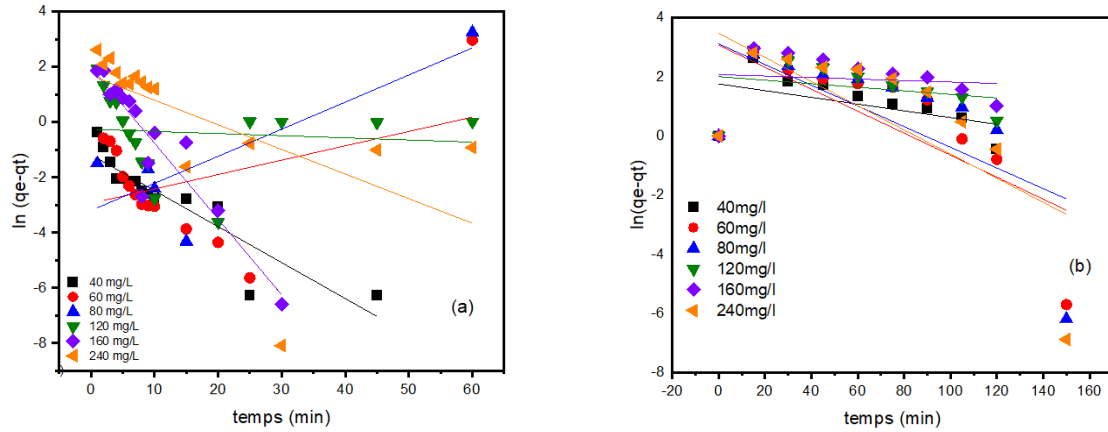


FIGURE III.8 – Représentation du modèle cinétique de pseudo premier –ordre pour l’adsorption de BM(a) et de BO(a) sur les FO.

TABLEAU III.1 – Paramètres cinétiques de l’adsorption du BM et BO par le bioadsorbant FO selon le modèle de pseudo-premier ordre.

$q_{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$C_0$ ( $mg/L$ )	Pseudo-premier ordre			Pseudo-premier ordre			
		$q_{e,cal}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$K_1$	$R^2$	$q_{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$q_{e,cal}$	$k_1$	$R^2$
13,01	40	0,3064	0,13003	0,834	18,17	5,803	0,01137	0,244
19,38	60	0,053	-0,052	0,144	27,92	21,494	0,03718	0,525
25,67	80	0,041	-0,09801	0,678	32,47	22,487	0,03496	0,425
38,86	120	0,771	0,00776	0,008	41,57	7,432	0,006	0,0068
52,40	160	5,384	0,2744	0,856	47,53	7,959	0,00252	0,012
79,46	240	7,237	0,08904	0,334	60,61	32,178	0,04082	0,465

Les paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre ont été déterminés à partir de la représentation graphique de  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.9 et le tableau III.2 montre les valeurs des constantes caractéristiques de ce modèle.

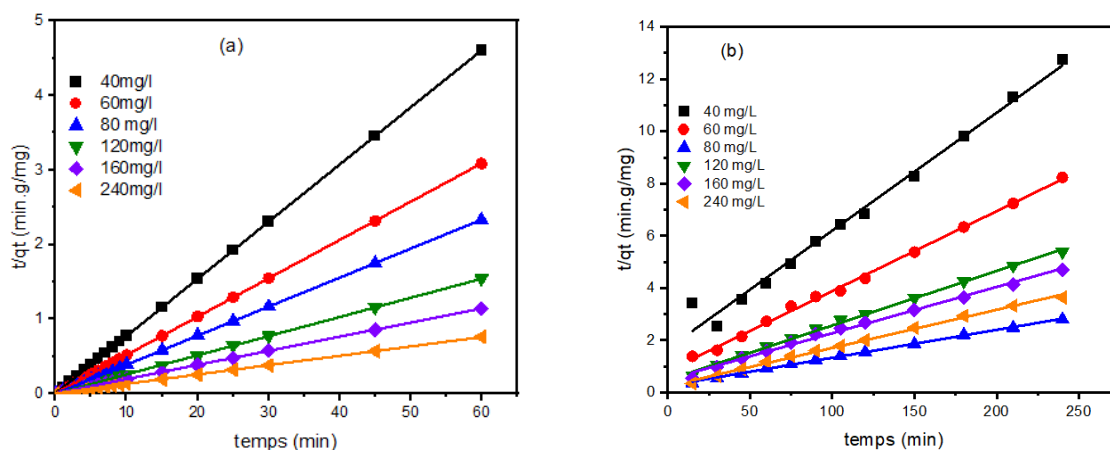


FIGURE III.9 – Représentation de modèle cinétique pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM(a) et BO(b) sur les FO.

TABLEAU III.2 – Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM et de BO par le bioadsorbant FO selon le modèle de second-premier ordre.

$q_{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$C_0$ ( $mg/L$ )	Pseudo-second ordre			Pseudo-second ordre			
		$q_{e,cal}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$K_2$	$R^2$	$q_{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$q_{e,cal}$	$k_2$	$R^2$
13,01	40	13,04	0,01182	1	18,17	20,90	0,00179	0,985
19,38	60	19,44	0,00863	0,99999	27,92	31,43	0,00161	0,991
25,67	80	25,67	0,04329	0,99995	32,47	36,11	0,00154	0,992
38,86	120	38,90	0,01480	0,99988	41,57	46,34	0,00125	0,992
52,40	160	52,80	0,00088	0,99997	47,53	54,15	0,00124	0,987
79,46	240	79,62	0,00020	0,99989	60,61	66,71	0,00122	0,994

L'ajustement des données expérimentales au modèle du pseudo-second ordre a révélé une excellente corrélation, avec des courbes linéaires présentant des coefficients de détermination élevés ( $R^2 > 0,999$ ), indiquant une forte concordance entre les valeurs expérimentales et théoriques. Par ailleurs, les valeurs de la capacité d'adsorption à l'équilibre calculées à partir de ce modèle ( $q_{e,cal}$ ) sont très proches de celles obtenues expérimentalement ( $q_{e,exp}$ ), ce qui confirme la pertinence du modèle pour décrire le processus d'adsorption. Cette compatibilité suggère que l'adsorption ne se limite pas à un simple phénomène de diffusion physique, mais implique probablement un mécanisme de chimisorption [59, 16].

### III.3.1 Le modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire est couramment utilisé pour analyser le mécanisme d'adsorption, en particulier pour étudier la manière dont le soluté diffuse à l'intérieur des pores de l'adsorbant. Ce modèle, formulé par Weber et Morris, établit une relation entre la quantité adsorbée et la racine carrée du temps [16]. En traçant  $q_t = f(t^{1/2})$ , on obtient les résultats représentés dans la figure III.10.

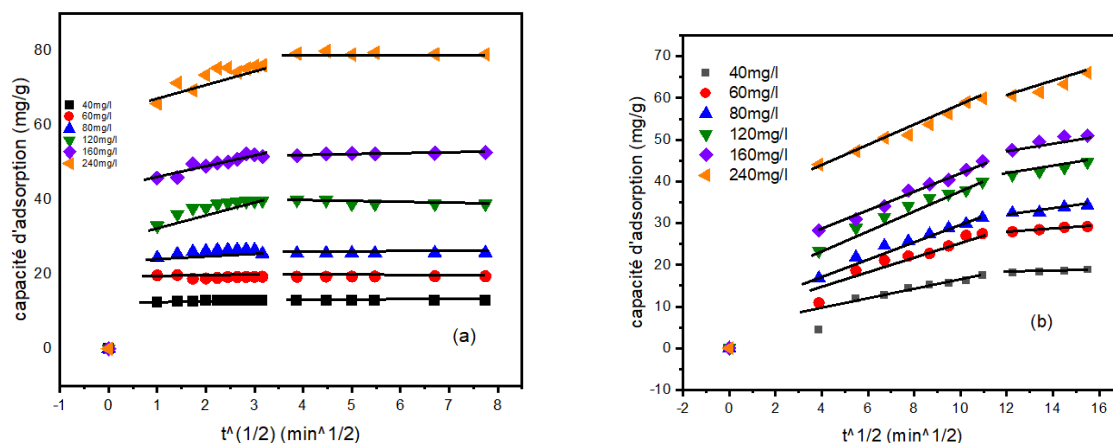


FIGURE III.10 – Représentation du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour l’adsorption de BM(a) et BO(b) sur les FO.

La figure III.10 présente une courbe à un seul segment, indiquant que la diffusion intraparticulaire constitue le mécanisme limitant prédominant tout au long du processus d’adsorption du bleu de méthylène [60]. En revanche, la deuxième courbe de bézactive orange montre des courbes à deux segments linéaires, traduisant la succession de plusieurs mécanismes d’adsorption du bezactive orange 84, à savoir une première étape de diffusion externe suivie d’une diffusion intraparticulaire au sein des pores de l’adsorbant [61].

### III.4 Modélisation des isothermes d’adsorption

Dans cette partie, nous avons traité la modélisation des isothermes d’adsorption de deux colorants BM et BO sur les feuilles d’olivier, par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

#### III.4.1 Le modèle de Langmuir

La modélisation graphique des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir se fait en traçant  $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$ , comme le montre la figure III.11.

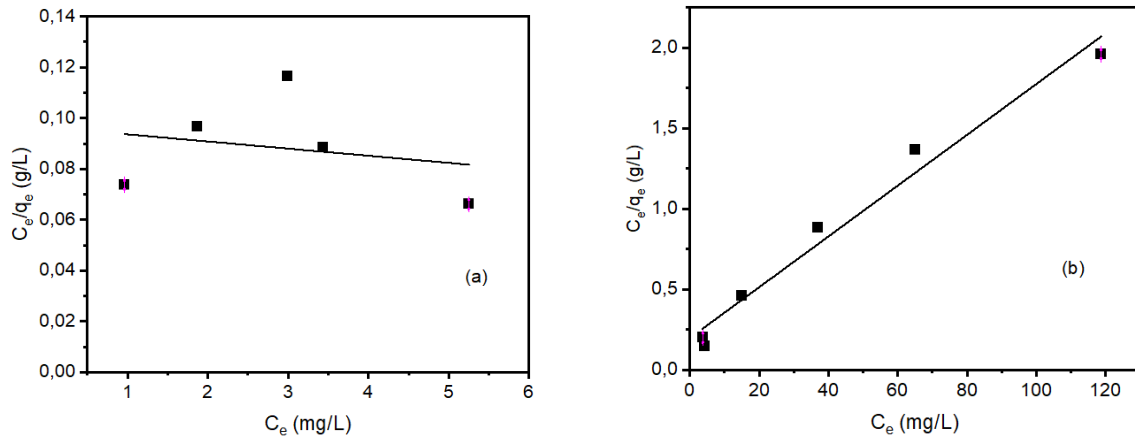


FIGURE III.11 – Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir de BM(a) et BO(b).

### III.4.2 Le modèle de Freundlich

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 III.12.

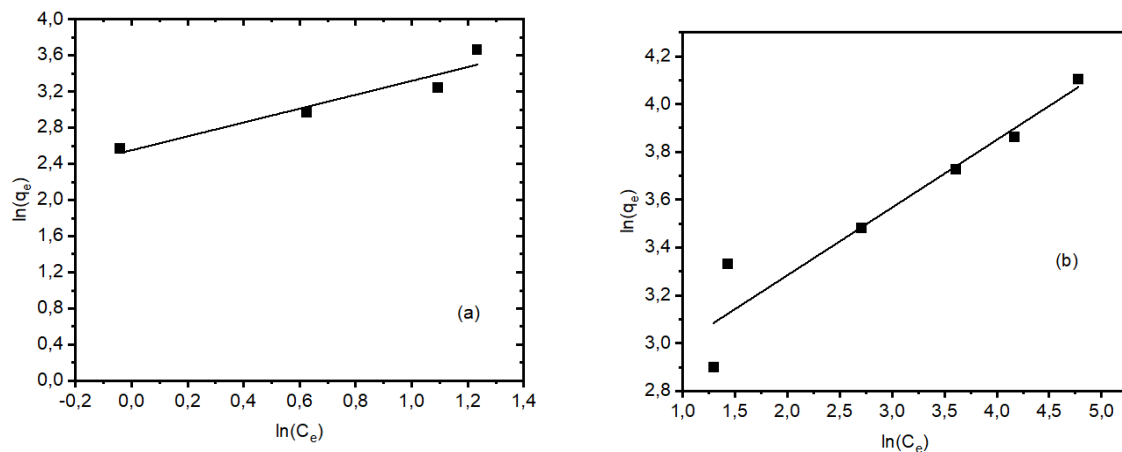


FIGURE III.12 – Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich de BM(a) et BO(b).

### III.4.3 Le modèle de Temkin

Les résultats expérimentaux obtenus des tests d'adsorption ont aussi été modélisés par le modèle de Tamkin, sous sa forme linéaire en portant  $qe = \ln C_e$ .

La figure III.13 représente la modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.

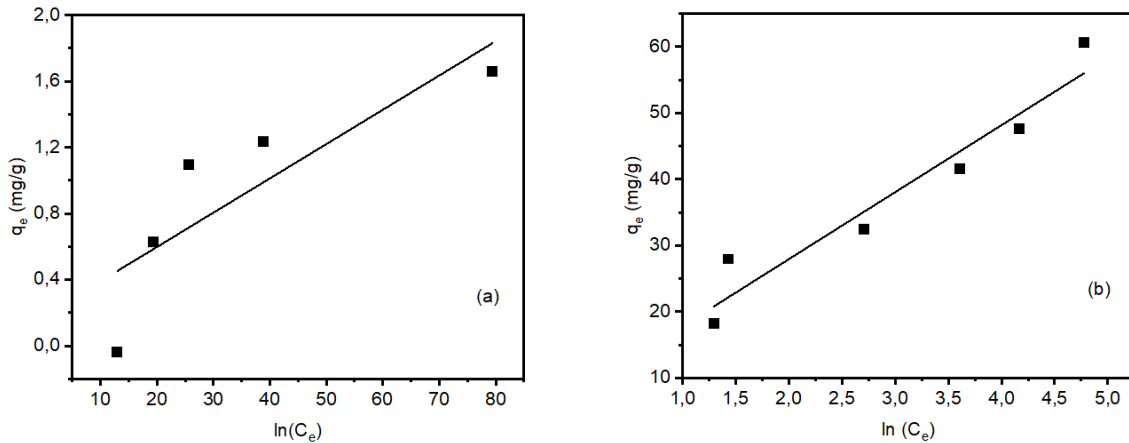


FIGURE III.13 – Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin de BM(a) et BO(b).

L'analyse des isothermes d'adsorption a révélé que l'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur les feuilles d'olivier est mieux décrite par le modèle de Freundlich, tandis que celle du Bezactive Orange (BO) s'accorde davantage avec le modèle de Langmuir.

Le bon ajustement des données expérimentales du BM au modèle de Freundlich ( $R^2 > 0,99$ ,  $1/n < 1$ ) indique une adsorption favorable sur une surface hétérogène. Ce comportement suggère que les feuilles d'olivier présentent une variété de sites actifs de différentes énergies, probablement liés à leur composition ligno-cellulosique riche en groupes fonctionnels oxygénés ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ , etc.). Le bleu de méthylène, étant un colorant cationique, peut interagir par liaisons électrostatiques, hydrogène ou interactions  $\pi-\pi$  avec ces sites [62].

En revanche, les résultats expérimentaux pour l'adsorption du Bezactive Orange, un colorant réactif anionique, montrent un bon ajustement au modèle de Langmuir. Ce modèle suggère une adsorption en monocouche sur une surface homogène, ce qui est souvent observé pour les colorants anioniques en présence d'adsorbants naturels modérément chargés positivement à pH acide ou neutre. La présence de groupes protonés ( $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{OH}_2^+$ ) sur la surface des feuilles d'olivier favorise des interactions électrostatiques ordonnées avec les groupes sulfonates ( $-\text{SO}_3^-$ ) du BO [63].

Les tableaux III.3 et III.4 incluent les différents paramètres des isothermes d'adsorption.

TABLEAU III.3 – Paramètres des isothermes d’adsorption du bleu de méthylène.

Modèles	Paramètres	Valeurs
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	333,33
	$b$	0,031
	$R^2$	0,834
Freundlich	$K_f$ (L/g)	12,812
	$1/n$	0,667
	$R^2$	0,915
Temkin	$K_m$ (L/g)	$6,1 \cdot 10^3$
	$B$ (kJ/mol)	118,93
	$R^2$	0,715

TABLEAU III.4 – Paramètres des isothermes d’adsorption bézactive orange.

Modèles	Paramètres	Valeurs
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	62,5
	$b$	0,08
	$R^2$	0,976
Freundlich	$K_f$ (L/g)	15,15
	$1/n$	0,28
	$R^2$	0,912
Temkin	$K_m$ (L/g)	2,15
	$B$ (kJ/mol)	0,245
	$R^2$	0,923

### III.5 Etude de la thermodynamique de l’adsorption

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  $\ln Kd = f(1/T)$  (Figure III.14) 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. Le tableau III.4 et le tableau III.5 résument les valeurs des paramètres thermodynamiques permettant de mieux comprendre le processus d’adsorption du BM et de BO sur les feuilles d’olivier.

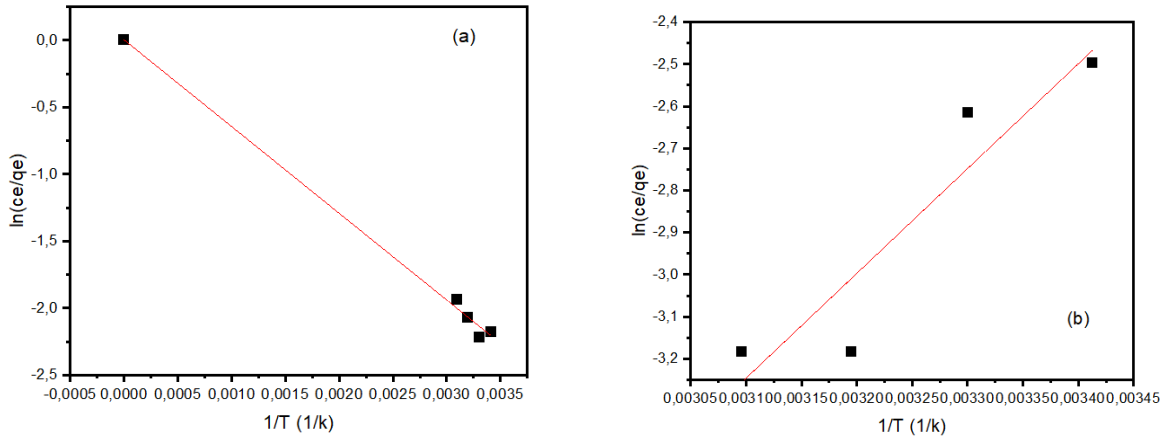


FIGURE III.14 – Variation de  $\ln ce/qe$  en fonction de  $1/T$  pour BM(a) et BO(b).

TABLEAU III.5 – Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles d'olivier.

T (K)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol·K)
293	-6.361	5.381	0,0240
303	-5.892		
313	-5.608		
323	-6.513		

TABLEAU III.6 – Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bézactive orange par les feuilles d'olivier.

T (K)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol·K)
293	-3.915	20697,59	-91,1391
303	-4.789		
313	-1.997		
323	-0.323		

Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  sont négatives pour toutes les températures (293 K à 323 K), ce qui indique que le processus d'adsorption est spontané dans tout l'intervalle de température étudié[64].

La valeur positive de  $\Delta H^\circ$  indique que le processus d'adsorption est endothermique. La  $\Delta S^\circ$  positive peut être expliquée par le réarrangement et la mobilité des molécules à la surface [65].

---

## Conclusion générale

Ce mémoire a porté sur l'étude de l'élimination de polluants organiques, en particulier deux colorants synthétiques, le bleu de méthylène et le bézactive orange, à partir d'un bioadsorbant naturel à base de feuilles d'olivier, un déchet végétal abondant et peu valorisé. Cette recherche s'inscrit dans une démarche environnementale et économique visant à proposer une solution efficace, écologique et peu coûteuse pour le traitement des eaux contaminées par des colorants industriels, tout en valorisant un résidu agricole local.

L'étude bibliographique a permis de mettre en lumière la problématique majeure que représente la pollution des eaux par les colorants, dont la toxicité et la persistance dans l'environnement nécessitent des méthodes de traitement adaptées. Parmi les différentes techniques existantes, l'adsorption s'est révélée particulièrement prometteuse grâce à sa simplicité, son efficacité même à faible concentration de polluants, et son faible impact environnemental. Le recours à des biosorbants issus de déchets végétaux offre une double valorisation : dépollution et recyclage de ressources naturelles souvent négligées.

La préparation et la caractérisation physico-chimique des feuilles d'olivier ont confirmé leur potentiel en tant que bioadsorbant, notamment grâce à leur structure poreuse, leur richesse en composés phénoliques et leur point de charge nul favorable à l'adsorption. Les tests expérimentaux ont montré que ces feuilles sont capables de capter efficacement les deux colorants étudiés, avec une influence notable des paramètres tels que le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH, la température et la force ionique sur la capacité d'adsorption.

La modélisation cinétique a permis de comprendre le mécanisme d'adsorption, mettant en évidence une cinétique de pseudo-second ordre et une diffusion intra-particulaire comme étape limitante. Les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisés pour décrire l'adsorption, indiquant une adsorption favorable et multilayer pour ces colorants. Enfin, l'étude thermodynamique a confirmé que le processus d'adsorption est spontané et endothermique.

Globalement, ce travail a démontré que les feuilles d'olivier constituent un bioadsorbant efficace pour l'élimination des colorants organiques des eaux usées, offrant une alternative écologique et économique aux méthodes conventionnelles. Cette approche contribue à la valorisation des déchets agricoles tout en répondant à un enjeu environnemental crucial. Pour approfondir cette recherche, il serait pertinent d'étendre l'étude à d'autres types de polluants, d'optimiser davantage les conditions d'adsorption à l'échelle industrielle, et d'évaluer la réutilisation et le recyclage du bioadsorbant.

## Bibliographie

- [1] Subramanian Gita, A. Hussain, and T. G. Choudhury. Impact of textile dyes waste on aquatic environments and its treatment methods. *Environmental Technology & Innovation*, 9 :234–247, 2018.
- [2] Igor A. Shiklomanov. Appraisal and assessment of world water resources. *Water International*, 25(1) :11–32, 2000.
- [3] M. Vautier, C. Guillard, and J.-M. Herrmann. Photocatalytic degradation of dyes in water : Case study of indigo and of indigo carmine. *Journal of Catalysis*, 201(2) :46–57, 2001.
- [4] G. Crini. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal : A review. *Biore-source Technology*, 97(9) :1061–1085, 2006.
- [5] N. Bouazizi, B. Khelifi, and H. Zemmouri. Adsorptive performance of olive waste-derived bioadsorbents for dye removal : effect of chemical activation and process parameters. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(7) :8472–8483, 2021.
- [6] R. Selvasembian, E. D. van Hullebusch, and J. Mal. *Biotechnology for Environmental Protection*. Springer, 2022.
- [7] UNESCO. *Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2020 : L'eau et le changement climatique*. Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture, Paris, 2020.
- [8] Olivier Atteia. *Chimie et pollution des eaux souterraines*. Tec & Doc Lavoisier, Paris, 2005.
- [9] D.B. Walker, D.J. Baumgartner, C.P. Gerba, and K. Fitzsimmons. Surface water pollution. In *Environmental and Pollution Science (Third Edition)*, chapter 16, pages 261–292. Elsevier, 2019.
- [10] Metcalf & Eddy, Inc. *Wastewater Engineering : Treatment and Resource Recovery*. McGraw-Hill Education, 5th edition, 2014.
- [11] L. Xiaoa, J. Liu, and J. Ge. Dynamic game in agriculture and industry cross-sectoral water pollution governance in developing countries. *Agricultural Water Management*, 243 :106417, 2021.
- [12] A. Azizullah, M. N. K. Khattak, P. Richter, and D. P. Häder. Water pollution in pakistan and its impact on public health-a review. *Environment International*, 37 :479–497, 2011.
- [13] B. Sancey. *Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental*. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Besançon, Besançon, 2011.
- [14] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality : Fourth edition incorporating the first addendum. *World Health Organization*, 2017.
- [15] F. Ramade. *Dictionnaire encyclopédique des pollutions*. Ediscience International, Paris, 2000. 110 pages.
- [16] Kenza Bouaouina. *Élimination des polluants organiques et inorganiques par des bioadsorbants en utilisant la technique d'adsorption*. Thèse de doctorat, Université de Bejaïa, 2022.

- 
- [17] N. Sidana, H. Kaur, and P. Devi. Chapter 8 - organic linkers for colorimetric detection of inorganic water pollutants. In *Inorganic Pollutants in Water*, chapter 8, pages 135–152. Elsevier, 2020.
- [18] S. Benkhaya, S. M'rabet, and A. El Harfi. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115 :107891, 2020.
- [19] J. Swamy and J.A. Ramsay. The evaluation of white-rot fungi in the decoloration of textile dyes. *Enzyme and Microbial Technology*, 24 :130–137, 1999.
- [20] Mohammad Shahid and Faheem Mohammad. Recent advancements in natural dye applications : a review. *Journal of Cleaner Production*, 53 :310–331, 2013.
- [21] A. Gürses, M. Açıkıldız, K. Güneş, and M. S. Gürses. *Dyes and Pigments*. Springer International Publishing, Switzerland, 2016.
- [22] Dominique Cardon. *Natural Dyes : Sources, Tradition, Technology and Science*. Archetype Publications, London, 2007.
- [23] H. B. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24 :209–238, 2011.
- [24] Helmut Zollinger. *Color Chemistry : Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 3rd edition, 2003.
- [25] F. Barka-Bouaifel, B. Sieber, N. Bezzi, J. Benner, P. Roussel, L. Szunerits, and R. Boukherroub. Synthesis and photocatalytic activity of iodine-doped zno nanoflowers. *Journal of Materials Chemistry*, 21 :10982–10989, 2011.
- [26] D. Kornbrust and T. Barfknecht. Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabric dyes in the in vitro and in vivo/in vitro rat hepatocyte primary culture/dna repair assays. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 7(1) :101–120, 1985.
- [27] E. A. Ofudje, E. F. Sodiya, F. H. Ibadin, A. A. Ogundiran, S. O. Alayande, and O. A. Osideko. Mechanism of  $\text{Cu}^{2+}$  and reactive yellow 145 dye adsorption onto eggshell waste as low-cost adsorbent. *Chemistry and Ecology*, 37 :268–289, 2020.
- [28] M. Bilal, M. Alhafeiti, S. S. Ashraf, and H. M. N. Iqbal. Clean-green technologies for removal of emerging contaminants from industrial effluents. In *Bioremediation for Environmental Sustainability*, chapter 6, pages 125–145. 2021.
- [29] M. Henze, M. C. M. van Loosdrecht, G. A. Ekama, and D. Brdjanovic. *Biological Wastewater Treatment : Principles, Modelling and Design*. IWA Publishing, London, 2008.
- [30] Nacer Bezzi and Fatiha Barka-Bouaifel. *Chimie des surfaces et catalyse : cours et exercices corrigés (éd. licence)*. Éditions Ellipses, 2023.
- [31] S. Colombani-Bosinco. *Élimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption-réduction sur biomatériaux : applications au traitement des eaux*. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1997.
- [32] A. Seidel-Morgenstern. Experimental determination of single solute and competitive adsorption isotherms. *Journal of Chromatography A*, 1037 :255–272, 2004. Review.
- [33] B. G. Zahra. *Étude comparative des propriétés d'adsorption des phosphates bruts et traités utilisés pour l'élimination des polluants organiques en milieu aqueux*. Thèse de doctorat, Université Abderrahmane Mira, Béjaïa, 2016.

- 
- [34] P. Ehiomogue, I. I. Ahuchaogu, and I. E. Ahaneku. Review of adsorption isotherms models. *Acta Technica Corviniensis - Bulletin of Engineering*, 14, 2021.
- [35] M. M. Rahman, M. Muttakin, A. Pal, A. Z. Shafiullah, and B. B. Saha. A statistical approach to determine optimal models for iupac-classified adsorption isotherms. *Energies*, 12 :4565, 2019.
- [36] Julien Reungoat. *Étude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Toulouse, France, 2007.
- [37] Behdja Hayoun. *Étude expérimentale de l'adsorption de polluants organiques sur des matériaux naturels ou modifiés*. Thèse de doctorat, Université A. Mira Béjaïa, 2022.
- [38] L. Largitte and R. Pasquier. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 109 :495–504, 2016.
- [39] F. Mashkooor and A. Nasar. Magsorbents : Potential candidates in wastewater treatment technology – a review on the removal of methylene blue dye. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 500 :166408, 2020.
- [40] Ganesh K Parshetti, Satish D Kalme, Ganesh D Saratale, and Sanjay P Govindwar. Decolorization and detoxification of reactive orange 84 by an isolated bacterial strain *Stenotrophomonas maltophilia* rv3. *Acta Chimica Slovenica*, 56(4) :492–498, 2009.
- [41] G. Verma and M. Mishra. Development and optimization of uv-vis spectroscopy—a review. *World Journal of Pharmaceutical Research*, 7 :1170–1180, 2018.
- [42] R. Sansoucy, X. Alibés, F. Martilotti, A. Nefzaoui, and P. Zoiopoulos. *Étude FAO, num. 43 (Division de la production et de la santé animale)*. FAO, 1983.
- [43] A. Nefzaoui. Valorisation des sous-produits de l'olivier. *Options Méditerranéennes. Série Séminaires*, 16 :101–108, 1991.
- [44] Imran Ali, Muhammad Asim, and Tariq A. Khan. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 217 :886–899, 2018.
- [45] Amira Kallel, Beya Hadrich, and Radhouane Ghorbel. Use of olive tree pruning waste for the removal of dyes and heavy metals from wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, 127 :152–163, 2019.
- [46] Amit Bhatnagar, Vítor J. P. Vilar, Carlos M. S. Botelho, and Rui A. R. Boaventura. Coconut-based biosorbents for water treatment — a review of the recent literature. *Advances in Colloid and Interface Science*, 160(1–2) :1–15, 2010.
- [47] L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin Jr, and C. M. Conrad. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29(10) :786–794, 1959.
- [48] M. Poletto, V. Pistor, and A. J. Zattera. Structural characteristics and thermal properties of native cellulose. In *Cellulose – Fundamental Aspects*. InTech, 2014.
- [49] A. El Nembr, A. Khaled, and O. Abdelwahab. Adsorption of dyes using activated carbon prepared from olive stone. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(4) :3001–3011, 2015.

- 
- [50] H. Demiral and C. Güngör. Adsorption of copper(ii) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. *Journal of Cleaner Production*, 124 :103–113, 2016.
- [51] H. Ghaedi, M. Hossainian, A. Montazerzohori, F. Shokrollahi, and S. Shojaipour. A novel acorn-based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination*, 281 :226–233, 2011.
- [52] O. S. Bayomie, H. Kandeel, T. Shoeib, H. Yang, N. Youssef, and M. M. H. El-Sayed. Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste. *Scientific Reports*, 10 :7824, 2020.
- [53] A. Acharya, G. Jeppu, C. R. Girish, B. Prabhu, V. R. Murty, A. S. Martis, and S. Ramesh. Adsorption of arsenic and fluoride : Modeling of single and competitive adsorption systems. *Heliyon*, 10 :e31967, 2024.
- [54] Recent advances in dye, metal ion removal using efficient adsorbents, and novel nano-based materials : an overview. Recent advances in dye and metal ion removal using efficient adsorbents and novel nano-based materials : an overview. *RSC Advances*, 2021.
- [55] R. M. da Silva, A. G. Viana, and V. E. dos Anjos. Biosorption of antimony species by red macroalgae and cyanobacteria. *Research Square*, 2023. Preprint.
- [56] Y. S. Ho and G. McKay. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5) :451–465, 1999.
- [57] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents : A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3) :70–80, 2010.
- [58] I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, and B. H. Hameed. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk : Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1–3) :337–346, 2008.
- [59] S. Rangabhashiyam and P. Balasubramanian. Research on biosorption of heavy metals : A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5) :2337–2351, 2014.
- [60] S. Ghosh and A. Pal. Adsorptive removal of dyes from wastewater using low-cost adsorbents : A review on mechanisms and kinetics. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 15 :100434, 2021.
- [61] P. S. Kumar, S. Priyadarshini, and K. Muthukumar. Adsorption of dye onto biomass-based adsorbents : Isotherm, kinetic and mechanism—a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18 :1145–1168, 2020.
- [62] H. Yu et al. Efficient removal of methylene blue by modified corn straw biochar : adsorption mechanism and modeling. *RSC Advances*, 14(12) :6792–6803, 2024.
- [63] Y. Liu et al. Adsorption of anionic dyes on natural plant-based adsorbents : Isotherm and kinetic studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(11) :13255–13268, 2023.
- [64] H.N. Tran, S.-J. You, and H.P. Chao. Insight into adsorption thermodynamics and mechanism of cationic dye removal by biomass-derived biosorbents. *Journal of Environmental Management*, 200 :170–178, 2017.
- [65] Y. Li et al. Thermodynamic insights into dye adsorption onto low-cost biosorbents. *Chemosphere*, 262 :127908, 2021.

# Résumé

Ce mémoire porte sur l'évaluation des feuilles d'olivier, un déchet agricole abondant, en tant que bioadsorbant naturel pour l'élimination des colorants organiques bleu de méthylène et le bézactive orange présents dans les eaux usées industrielles. Après une caractérisation physico-chimique approfondie de ce matériau, l'étude a porté sur l'optimisation des paramètres influençant l'adsorption, notamment le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH, la température et la force ionique. Les résultats expérimentaux ont révélé une capacité d'adsorption significative, confirmée par des modélisations cinétiques, isothermiques et thermodynamiques, mettant en évidence un processus spontané et endothermique. Ce travail souligne le potentiel des feuilles d'olivier comme solution écologique, économique et durable pour la dépollution des effluents industriels. Par ailleurs, il contribue à la valorisation d'un résidu agricole souvent négligé, ouvrant des perspectives pour des applications à plus grande échelle et pour le traitement d'autres polluants organiques.

# Abstract

This thesis focuses on the evaluation of olive leaves, an abundant agricultural waste, as a natural bioadsorbent for the removal of organic dyes, methylene blue and bezactive orange, from industrial wastewater. After a thorough physicochemical characterization of the material, the study optimized parameters influencing adsorption, including contact time, adsorbent mass, pH, and temperature. Experimental results revealed a significant adsorption capacity, confirmed by kinetic, isotherm, and thermodynamic modeling, highlighting a spontaneous and endothermic process. This work emphasizes the potential of olive leaves as an ecological, economical, and sustainable solution for the treatment of industrial effluents. Furthermore, it contributes to the valorization of an often-overlooked agricultural residue, opening perspectives for larger-scale applications and the treatment of other organic pollutants.