

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA



RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université 20 août 1955 – SKIKDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire de Fin d'Etudes

en vue de l'obtention d'un diplôme de

Master

Filière : Chimie - Spécialité : **Chimie Des Matériaux**

Présenté par :

IKRAM Bouhezza

**Elimination des polluants organiques par Adsorption
sur un matériau issu d'une plante naturelle**

Soutenu le : 27/06/2024

Devant le jury :

Présidente	Dr. Y. Bouaoud	M.C.B	Université 20 août 55-skikda
Examinatrice	Dr. W. Chettah	M.C.B	Université 20 août 55-skikda
Rapporteur	Dr. H. Bouhali	M.C.B	Université 20 août 55-skikda

Année Universitaire : 2023 / 2024



Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le bon Dieu, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail

Ce travail a été effectué au hall de technologie au sein de laboratoire de chimie de la faculté des sciences à l'université 20 aout 1955 Skikda

*C'est avec vivement et sincèrement que je remercie mon encadreur, **Dr Bouhali Hosna**, qui n'a pas ménagé ses efforts pour moi, en plus de son traitement distingué, son assistance et ses conseils tout au long de ce travail.*

*Je remercie vivement **Dr Chettah Wissame** maitre de Conférences à l'Université 20 Aout 1955 Skikda, d'avoir accepté d'être membre de jury et de m'avoir fait honneur d'examiner mon travail.*

*Je tiens à remercier **Dr. Bouaoud Yasmina**, en acceptant de présider mon travail et de l'enrichir pour leurs remarques.*

Un grand merci à tout le personnel du laboratoire de chimie qui m'a accueilli chaleureusement et intégré pendant toute la durée de cette expérience surtout les ingénieurs pour l'ambiance du travail, leur aide précieuse et leur disponibilité.

Enfin, je rende hommage et J'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers Parents qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont soutenu durant tout mon parcours scolaire. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

A ma chère et unique sœur Kawtar.

À mon cher et unique frère Ali.

À toute ma famille.

A ceux qui étaient à mes côtés : Aya, Soundous, Sara, Hadjer, Ichrak, ma tante Soumia.

A mes amies : Amel, Roumaissa, Amira, Farah, chaima, amal.

IKram

Liste Des Figures

Liste des figures

Numéro	Titre	Page
I.1	Phénomène d'adsorption : A est une molécule, S est un site de surface, SA est une molécule adsorbée en surface.	11
I.2	adsorption chimique et physique.	12
I.3	Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant.	13
I.4	Classification de formes d'isothermes par Giles et Col (1974).	16
I.5	Classification des isothermes selon Brunauer et Col.	18
II.1	Image de la Plante X.	30
II.2	Vues des différentes parties de La plante X.	30
II.3	Principe de diffraction des rayons X (DRX).	33
II.4	Schéma de principe de diffractomètre.	34
II.5	Appareil de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.	35
II.6	un spectrophotomètre.	36
III.1	Le processus de lavage de la plante X.	40
III.2	Le processus de broyage de la plante X.	40
III.3	Lavage de plante avec l'eau distillée.	40
III.4	structure chimique du vert de malachite.	42
III.5	La dissolution du colorant CV.	43
III.6	Un schéma explicatif des différentes étapes de la manipulation des deux colorants sur la plante X.	44
IV.1	La longueur d'onde maximale de CV.	46
IV.2	La courbe d'étalonnage de CV.	47
IV.3	La longueur d'onde maximale du VM.	47
IV.4	La courbe d'étalonnage de VM.	48
IV.5	Diagramme de diffraction des rayons X de la plante X.	49
IV.6	Diagramme de diffraction des rayons X de la plante X après adsorption du CV.	49
IV.7	Diagramme de diffraction des rayons X de la plante X après adsorption du VM.	50
IV.8	Spectre IR de la plante X avant adsorption du colorant.	50
IV.9	Spectre IR de la plante X après adsorption du CV.	51

IV.10	Spectre IR de la plante X après adsorption du VM.	51
IV.11	Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement.	52
IV.12	Effet de la vitesse d'agitation sur la décoloration.	53
IV.13	Evolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps	54
IV.14	Influence du pH sur l'adsorption des colorants sur la plantes X	55
IV.15	Influence de la température sur le rendement d'adsorption des polluants	56
IV.16	La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 2 ppm, à des Températures variables.	57
IV.17	La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 5 ppm, à des Températures variables.	58
IV.18	La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 10 ppm, à des températures variables.	59
IV.19	La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 20 ppm, à des températures variables.	60
IV.20	La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 40 ppm, à des températures variables.	61
IV.21	La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 60 ppm, à des températures variables	62
IV.22	Cinétiques de l'adsorption du VM par le modèle pseudo premier ordre sur la plante X à 20,30, 50°C	64
IV.23	Cinétiques de l'adsorption du CV par le modèle pseudo premier ordre sur la plante X à 10,20, 50°C	65
IV.24	Cinétiques de l'adsorption du VM par le modèle pseudo second ordre sur la plante X à 20,30, 50°C	66
IV.25	Cinétiques de l'adsorption du CV par le modèle pseudo second ordre sur la plante X à 10,20, 50°C	67
IV.26	Modélisation des isothermes d'adsorption du CV sur la plante X selon le modèle de Langmuir.	70
IV.27	Modélisation des isothermes d'adsorption du VM sur la plante X selon le modèle de Langmuir	71
IV.28	Modélisation des isothermes d'adsorption du CV sur la plante X selon le modèle de Freundlich.	71
IV.29	Modélisation des isothermes d'adsorption du VM sur la plante X selon le modèle de Freundlich.	72
IV.30	Variation des rendements d'adsorption en fonction du temps au cours de l'adsorption simultanée	74

Liste Des Tableaux

Liste des tableaux

Numéro	Titre	Page
I.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.	08
I.2	Les colorants selon leur classification chimique et tinctoriale.	08
I.3	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	12
II.1	Classification botanique de la plante X.	31
III.1	Principales caractéristique physico-chimique du CV.	41
III.2	Les conditions opératoires du processus d'adsorption pour le deux colorants	43
IV.1	Les différents paramètres obtenus par les deux modèles cinétiques.	68
IV.2	Principaux paramètres caractérisant les deux modèles d'adsorption des deux colorants CV et VM sur la plante X.	73

Liste des Abréviations

Liste des abréviations

CV : Cristal violet

C: concentration

DRX : Diffraction des rayons X.

IR-TF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

m: Masse

PH: Potentiel hydrogène

R% : rendement

t: temps

T: température (°C)

V: volume

VM : Vert de malachite.

λ_{\max} : longueur d'onde maximale d'adsorption

Table Des Matières

Table Des Matières

Remerciements	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Dégradation des polluants organiques

I.1. Introduction	4
I.2. La pollution de l'eau.....	4
I.2.1. les sources de la pollution	4
I.2.2. Les types des polluants	6
I.2.3. Les principaux polluants des eaux	6
I.3. Pollution de l'eau par les colorants.....	7
I.3.1. Définition d'un colorant.....	7
I.3.2. Classification des colorants.....	8
I.3.3. Toxicité des colorants	9
I.4. Les procédés de traitement des eaux polluées	10
I.5. Généralité sur L'adsorption	11
I.5.1. Définition de l'adsorption	11
I.5.2. Type d'adsorption	11
I.5.3. Description du mécanisme d'adsorption	12
I.5.4. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption.....	13
I.5.5. Choix de l'adsorbant	15
I.5.6. Isothermes d'adsorption.....	15
I.5.7. Modélisation des isothermes d'équilibres d'adsorption	19
I.5.8. Cinétique d'adsorption.....	21
I.5.9. Domaines d'application de l'adsorption.....	22
I.6. Conclusion	23
Références bibliographiques.....	24

Chapitre II : Etude botanique et techniques de caractérisations

II.1. Introduction	29
II.2. Présentation de la plante X.....	29
II.2.1. La famille de la plante X Boraginaceae.....	29
II.2.2. Description botanique.....	29
II.2.3. Répartition géographique	30
II.2.4. Composition chimique de la plante X	30
II.2.5. Classification botanique de la plante X.....	31
II.2.6. Propriétés et utilisation	31
II.3. Les techniques de caractérisations	32
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	32
II.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	34
II.3.3. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	35
II.4. Conclusion.....	36
Références bibliographiques.....	37

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Introduction.....	39
III.2. Matériels et méthodes	39
III.2.1. Préparation du biosorbant.....	39
III.2.2. Préparation des adsorbats	40
III.2.2.1. Généralités sur les deux colorants	40
III.2.2.2. Méthode d'analyse du (CV) et (VM) par UV-Visible.....	42
III.3. Description des essais d'adsorption	43
III.4. La cinétique d'adsorption	44
III.5. Conclusion	44
Références bibliographiques.....	45

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	46
VI.2. Résultats d'analyse des colorants étudiés	46
VI.2.1. Le Crystal Violet.....	46
VI.2.2. Le vert de malachite VM	47
IV.3. Caractérisation des matériaux utilisés	48
IV.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	48
IV.3.2. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge	50
IV.4. Recherche des conditions optimales de l'adsorption.....	52
IV.4.1. Effet de la masse d'adsorbant	52
IV.4.2. Effet de la vitesse d'agitation.....	53
IV.4.3. Effet du temps de contact.....	54
IV.4.4. Effet du pH.....	55
IV.4.5. Effet de la température	55
IV.5. Etude de la cinétique de rétention.....	57
IV.6. Modélisation des cinétiques d'adsorption	63
IV.6.1. Le modèle pseudo premier ordre	63
IV.6.2. Le modèle pseudo second ordre.....	66
IV.7. Modélisation des isothermes d'adsorption	70
IV.8. Adsorption simultanée des deux colorants	73
IV.9. Conclusion	74
Conclusion générale	76

Introduction
générale

Introduction Générale

L'eau est un élément fondamental de la vie recouvrant 72% de la surface de la terre, il peut être contaminée par des sources de polluants directes ou indirectes, les polluants déchargés dans les rejets sont toxiques à la vie aquatique, des eaux naturelles qui sont contaminées et ne deviennent pas comme des sources d'eau potables, en effet les polluants toxiques ont des impacts non seulement sur l'environnement mais aussi sur la santé humaine avec des conséquences économiques non négligeables, la pollution peut avoir des effets irréversibles sur les écosystèmes comme la disparition des espèces et la contamination de la chaîne trophique [1] .

L'un des importants polluants, ce sont les colorants organiques qui sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur de textile. L'affinité entre le textile et les colorants varie selon la structure chimique des colorants et le type des fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Ces colorants sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre des colorants sont toxiques [2] .

Beaucoup de méthodes physico-chimiques telles que l'adsorption, la coagulation, la précipitation, la filtration, et l'oxydation ont été tentées pour le traitement des effluents contenant des colorants. Le potentiel de divers procédés pour l'élimination des colorants chimiques des effluents a été exploré, et il a été prouvé que le processus d'adsorption est le plus efficace [3] .

Aujourd'hui, le phénomène d'adsorption est devenu un outil incontournable pour la séparation des substances indésirables. L'adsorption est une technique efficace et facile à mettre en œuvre pour l'élimination de certains polluants organiques et inorganiques dans notre environnement. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité et sa régénération [4] .

Plusieurs recherches ont intéressé à l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles [5], l'utilisation des plantes comme adsorbant pour traiter les effluents colorés offre une solution durable respectueuse de l'environnement, en tant que source renouvelable, elles contribuent à réduire notre empreinte écologique tout en offrant une efficacité élevée dans l'adsorption des substances chimiques nocives.

L'objectif de cette étude est de tester la plante choisie comme un biosorbant naturel afin d'éliminer les polluants organiques (le cristal violet CV et le vert de malachite VM). Pour atteindre cet objectif nous avons structuré notre travail en deux parties, elles-mêmes divisées en plusieurs chapitres.

Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur la pollution de l'eau, les colorants et le phénomène d'adsorption.

Le second chapitre présente une étude botanique avec l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

Le troisième chapitre décrit la méthodologie expérimentale suivie pour la préparation de biosorbant et les deux colorants ainsi que le protocole suivi dans les essais d'adsorptions.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs interprétations.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui résume les différentes étapes en présentant les différents résultats de ce travail.

- [1] 1. Fella Taleb, Bioremediation D'un Effluent Industriel Contenant Du Methyle Orange, A L'aide D'un Consortium De Microorganismes Issus De La Betterave Rouge, Universite Saad Dahlab De Blida, Universite Saad Dahlab De Blida, Génie De L'environnement, Blida, 2013, P13., N.D.
- [2] Madoune Mohamed Amine, Achour Oussama, Étude Comparative Entre Deux Polymorphes Du Carbonate De Calcium (Calcite Et Aragonite) A Base De Coquillage De Moule (Perna Perna) Comme Supports Fixateurs D'un Polluant Organique (Rouge De Congo), Université De Blida 1, Génie Des Procédés Des Matériaux, 2018/2019, P1., N.D.
- [3] Boudershem Salima, Lakehal Wassila, Valorisation Des Déchets Naturels Pour Le Traitement Des Eaux Résiduaire Textiles, Université M'hamed Bougara De Boumerdes, Biodiversité Et Environnement, 2019/2020, P2., N.D.
- [4] Inas Mihoubi, Souhila Sebgag, Application De La Méthode Du Plan D'expériences Pour La Modélisation Du Phénomène D'adsorption, Université Ahmed Draïa Adrar, 2020., N.D.
- [5] Aziza Khalladi, Fatima Damane, Elimination D'un Polluant Organique (Rouge Congo) Par Adsorption, Université Ahmed Draïa Adrar, Génie Chimique, 2019/2020, P1., N.D.

Chapitre I

Dégradation des polluants organiques

I.1. Introduction

Depuis la plus haute antiquité l'homme à tenter d'inclure des colorants dans de nombreuses industries telles que le textile, papèterie, cosmétique et alimentaire. En outre la majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problèmes dans l'environnement et sur la santé humaine, d'où l'intérêt du traitement des eaux colorées issues de ces industries. Il existe de nombreux procédés de traitement qui peuvent être utilisé pour l'élimination des colorants. Parmi ces procédés de traitement, l'adsorption reste une des techniques les plus prometteuses en raison de sa commodité et de sa simplicité d'utilisation [1] .

I.2. La pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une modification défavorable qui est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques [2] .

L'ensemble des éléments perturbateurs parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (les sillage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...). L'introduction dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement [3] .

I.2.1. les sources de la pollution

I.2.1.1. Pollution Naturelle

Grâce aux développements technologiques et analytiques qui ont permis des mesures de plus en plus fines pour de nombreux éléments polluants, il a été montré que certains polluants dans les eaux et les sols peuvent également avoir une origine naturelle [2] .

On retrouve le plus souvent ces polluants dits géogéniques dans des zones où ils sont naturellement concentrés. Cette accumulation naturelle résulte de processus géologiques. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds (exp:arsenic...) [2] .

Des irrptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions [4,5] .

I.2.1.2. Pollution Anthropique**a. Pollution urbain (domestique)**

Ce sont les eaux des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité [2] .

Le « tout -à- l'égout » est une expression significative ; elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques [6,7] .

b. La pollution industrielle

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits [2] .

Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes [7] .

c. La pollution agricole

Ce type de pollution s'intensifie depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation. Les pollutions d'origine agricole englobent à la fois celles qui ont trait aux cultures (pesticides et engrais) et à l'élevage (lisiers et purins) [2] .

C'est aussi le cas des déchets solides issus des industries agro-alimentaires et des concentrations des élevages qui entraînent un excédent de déjections animales [6] .

I.2.2. Les types de polluants**I.2.2.1. Polluants organiques**

Les rejets pharmaceutiques, colorants, détergents, désinfectants sont des molécules synthétiques produites industriellement de façon quotidienne et posent un sérieux problème, à cause de leur résistance au traitement biologique. Ces polluants vont se retrouver dans les cours d'eau, car l'absence des infrastructures de traitement des eaux, fait que la plupart des industries algérienne déversent leurs effluents directement dans les cours d'eau, en les exposants ainsi à la nature et l'homme. Les pesticides, les hydrocarbures et les produits pharmaceutiques sont eux aussi considérés comme des polluants organiques, ces composants sont des molécules stables dangereuses pour l'homme [8] .

I.2.2.2. Polluants inorganiques

Les métaux lourds sont considérés comme étant les principaux polluants inorganiques ils peuvent être présents dans l'eau sous forme ionique, et l'origine de leur présence vient du phénomène d'érosion qui les met en solution lors de la circulation de l'eau. Leur présence dans l'eau peut aussi être provoquée par les activités industrielles de l'homme telles que les industries électroniques ou par les activités métallurgiques, car celles-ci se trouvent généralement près des fleuves ou de la mer du fait de l'accessibilité de l'eau qui va servir au refroidissement des équipements, ou bien pour le lavage faisant de l'eau l'exutoire pour le rejet des différents effluents fortement pollués [9] .

I.2.3. Les principaux polluants des eaux**I.2.3.1. Les matières en suspension**

Les matières en suspension sont de fines particules. Présente naturellement dans l'eau des rivières pour certains (planctons, débris végétaux fins, minéraux), elles sont aussi des polluants d'origine humaine pour d'autres (matières organiques et minérales) [10] .

I.2.3.2. Les polluants métalliques et les polluants chimiques persistants

Certains polluants chimiques (des pesticides par exemple) sont particulièrement persistants : ils résistent à la dégradation chimique et biologique. Avec les métaux lourds (plomb, mercure, cadmium, cuivre, zinc, nickel, chrome...), ils forment une famille de polluants très dangereux : absorbés par des plantes ou des petits animaux, ils s'accablent et

se concentrent tout au long de la chaîne alimentaire, au sommet de laquelle se trouve l'homme [10] .

I.2.3.3. Les sels minéraux

Présents naturellement dans l'eau en faible quantité, les sels minéraux (chlorures ou sulfates de calcium, de magnésium, de sodium ou de potassium) peuvent voir leur concentration s'élever à la suite de rejets industriels. Cela peut nuire à la biologie aquatique [10] .

I.3. Pollution de l'eau par les colorants

Ce n'est qu'en 1856, que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique) et l'industrie des colorants synthétiques était née [11] .

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans les effluents aqueux. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 tonnes/an sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application. L'industrie textile représente 70% de l'utilisation des colorants [12] .

I.3.1. Définition d'un colorant

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : appelés auxochromes [13] .

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le domaine du visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [14] .

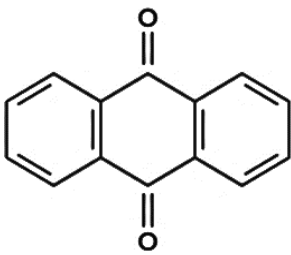
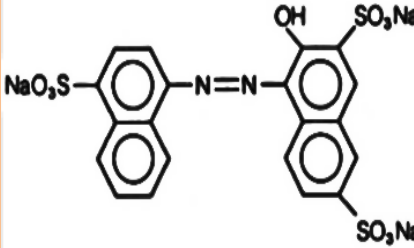
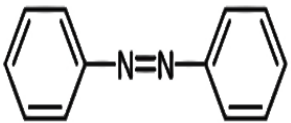
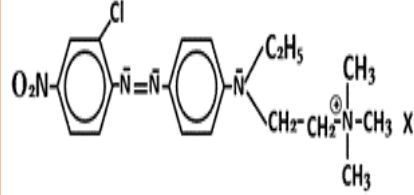
Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [15] .

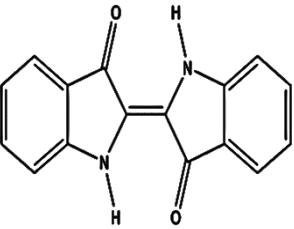
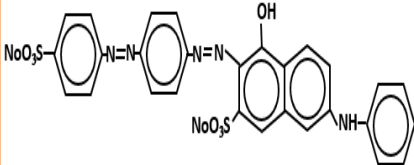
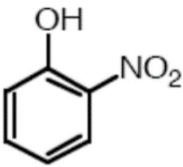
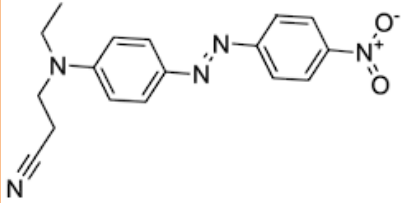
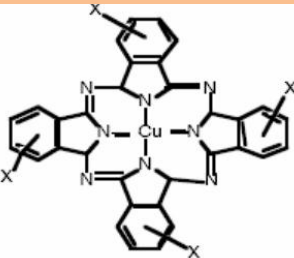
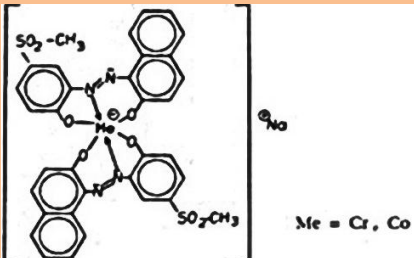
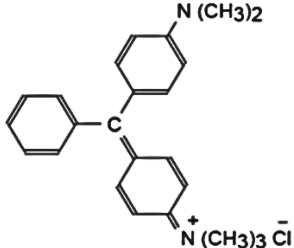
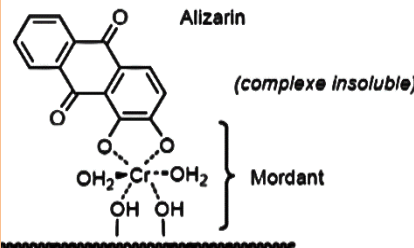
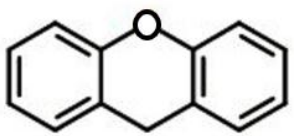
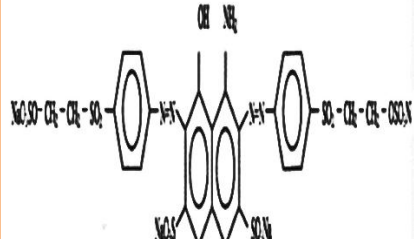
Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

I.3.2. Classification des colorants

La classification des colorants les plus couramment rencontrés dans les industries textiles est basée sur la nature de leur groupe chromophore (classification chimique) et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) (classification tinctoriale) [16] . Ces deux classes sont représentées dans le tableau (I.2)

Tableau I.2 : Les colorants selon leur classification chimique et tinctoriale [17] .

Classification chimique		Classification tinctoriale	
Type de colorant	Structure	Type de colorant	Structure
Anthraquinoniques		Acides	
Azoïques		Basiques	

<p>Indigoïdes</p>		<p>Directs</p>	
<p>Nitrés et nitrosés</p>		<p>Dispersés</p>	
<p>Phtalocyanines</p>		<p>Métallifères</p>	
<p>Triphénylméthanés</p>		<p>Mordant</p>	<p>Allizarin (complexe insoluble)</p> 
<p>Xanthène</p>		<p>Réactifs</p>	

I.3.3. Toxicité des colorants

I.3.3.1. Leurs impacts environnementaux

Une grande partie de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg.L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau contenant des colorants résiduels [17].

Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source considérable de pollution, et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique, et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [18].

I.3.3.2. Effet sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche faisant l'objet des effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [19,20]. En effet, il a été montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau [21].

Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération, des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques et anthraquinoniques [22].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [23].

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques et nocifs pour l'homme et les animaux.

I.4. Les procédés de traitement des eaux polluées

On y trouve des procédés physiques, chimiques et biologiques. Les traitements physiques (dégrillage, tamisage, décantation, filtration, flottation) peuvent être efficaces mais sans élimination du polluant. Le traitement physico-chimique de l'eau représente une étape intermédiaire, suivie la plupart du temps par un traitement biologique. On distingue dans cette catégorie, les procédés comme la coagulation-floculation, l'adsorption, l'oxydation et l'électrolyse [24].

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération [24].

I.5. Généralité sur L'adsorption

I.5.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [25].

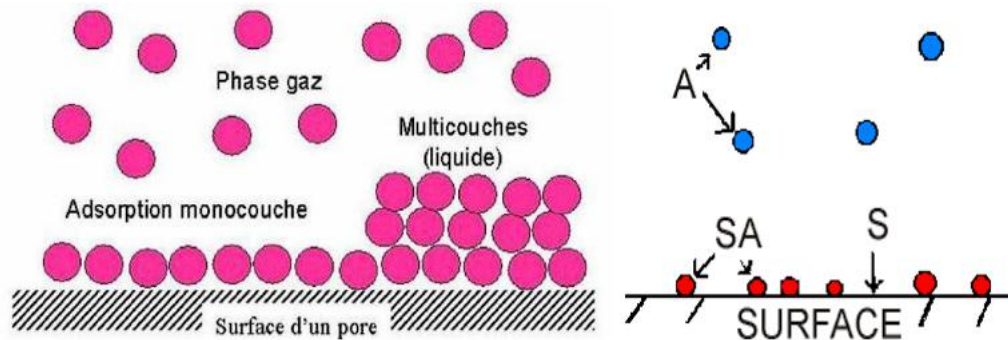


Figure I.1 : Phénomène d'adsorption : A est une molécule, S est un site de surface, SA est une molécule adsorbée en surface.

I.5.2. Type d'adsorption

Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

I.5.2.1. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique résulte, par contre, de l'établissement de liaisons chimiques souvent de nature covalente ou ionique comme dans le cas de l'échange d'ions (couple de charges opposées). Dans ce type d'adsorption, le phénomène de fixation peut être irréversible et conduit à la modification chimique de l'espèce adsorbée [26].

I.5.2.2. Adsorption physique (physisorption)

Dans l'adsorption physique, les forces intermoléculaires faibles, dites forces de Van der Waals interviennent dans l'attraction et la fixation des espèces dissoutes par le substrat solide. C'est un processus instantané car la vitesse d'adsorption est très rapide. Ce type d'adsorption est favorisé par une diminution de la température car elle se caractérise par une réversibilité rapide [26].

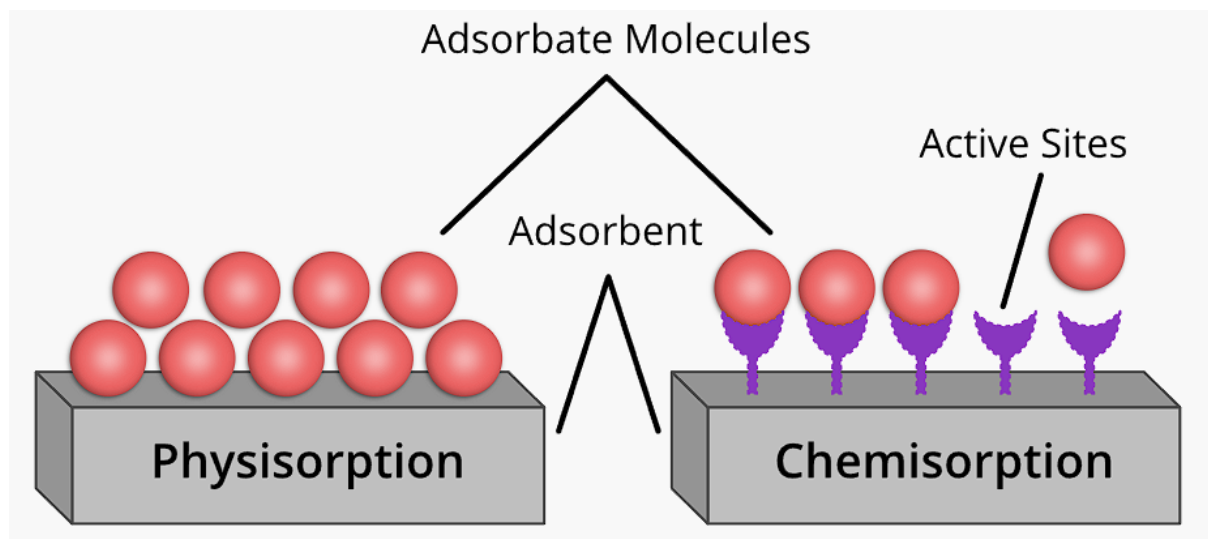


Figure I.2 : adsorption chimique et physique

Le tableau I.3 représente une comparaison entre les deux types d'adsorption qui peuvent intervenir dans les mécanismes d'adsorption.

Tableau I.3 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [26].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption Chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparée à T d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la T d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de T	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Énergie mise en jeu	Faible	Élevée
Type de formation	Formation en multicouches	Formation en monocouche

I.5.3. Description du mécanisme d'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant optimale dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence les interactions physicochimiques entre le soluté et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le calcul du coefficient de transfert de matière et le coefficient de

diffusion [27] .

La figure (I.3) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [28] .

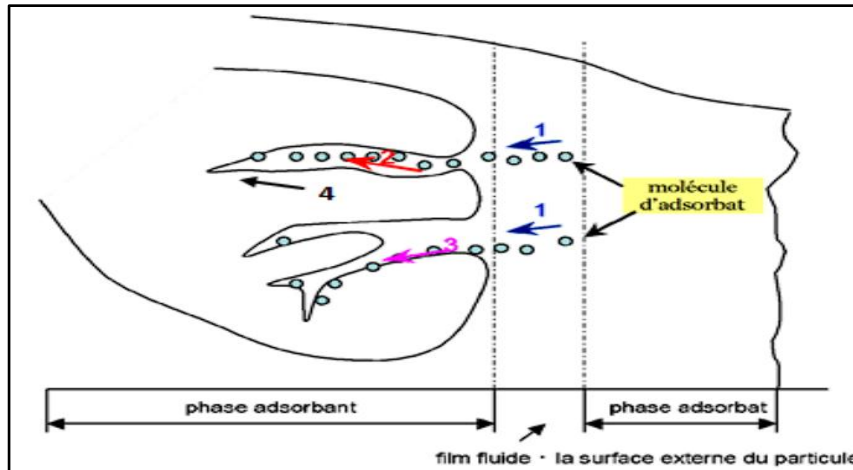


Figure I.3 : Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant [29] .

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant figure (I.3), fait intervenir les étapes suivantes [29] .

- **1ère étape (Diffusion externe) :** l'adsorbat diffuse à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant.
- **2ème étape diffusion interne (dans les pores) :** c'est le transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs.
- **3ème étape diffusion de surface :** c'est la fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant [28] .

I.5.4. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption, les plus importants sont :

a. La température du milieu

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique) alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ceci nécessite de fixer la température du processus dès le départ [30] .

b. Le PH de la solution

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [31].

c. La masse d'adsorption

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption, car elle joue un rôle très important sur le mécanisme d'adsorption et sur le coût de l'adsorbant [31].

d. La concentration initiale d'adsorbant

La concentration initiale de polluant est un paramètre qui influe sur la capacité d'adsorption [32].

e. Le temps d'équilibre

Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées [33].

f. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Toutes les substances ne sont pas adsorbables de la même manière. La capacité de rétention d'un polluant est fonction de:

- l'énergie de liaison de la substance à adsorber .
- La structure et la taille des molécules (un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbât) .
- La solubilité (moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée) [34].

g. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

- **La surface spécifique** : plus la surface est grande, plus on aura une meilleure adsorption
- **La structure de l'adsorbant**: l'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

- **La polarité:** les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires [35] .

I.5.5. Choix de l'adsorbant

La condition nécessaire pour obtenir une séparation entre le solvant et les solutés est de disposer d'un adsorbant vis-à-vis duquel l'adsorbabilité du solvant est inférieure à celle du soluté. Le choix de l'adsorbant peut être difficile et parfois impossible. Pour cette raison l'adsorbant doit avoir certaines propriétés telles que :

- ✓ Présenter une surface spécifique assez importante,
- ✓ Avoir une grande capacité d'adsorption,
- ✓ Être disponible et bon marché,
- ✓ Avoir une possibilité de régénération [36] .

I.5.6. Isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbé sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'adsorption représente la quantité adsorbée en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre à une température donnée. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu ; adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non..... De nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [37,38] .

I.5.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier la concentration de surface du complexe formé à l'équilibre (quantité de soluté retenue par le solide, q_e en mol.g⁻¹ ou g.g⁻¹ ou unités dérivées) à la concentration en équilibre du soluté dans la phase liquide ou gazeuse (C_e en mol.L⁻¹ ou g.L⁻¹ ou unités dérivées). La relation obtenue est appelée isotherme d'équilibre à condition que l'expérience soit effectuée à température constante [38] .

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m_{ads}}$$

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

q_e : quantité de l'adsorbat retenu par unité de masse d'adsorbant (mg/g) ;

V : volume de la solution (l) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg/l) ;

C_e : la concentration à l'équilibre de la solution en (mg/l)

m : masse de l'adsorbant (g).

$R \%$: L'efficacité d'élimination d'un polluant

Les classifications des isothermes les plus connus sont :

a. Classification de Giles

Plusieurs auteurs, dont Giles et Coll [39], ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. En distinguant les formes d'isothermes suivantes [40].

- la forme H, dite de « haute affinité »,
- la forme L, dite de « Langmuir »,
- la forme C, dite de « partition constante »,
- la forme S, dite « sigmoïdale ».

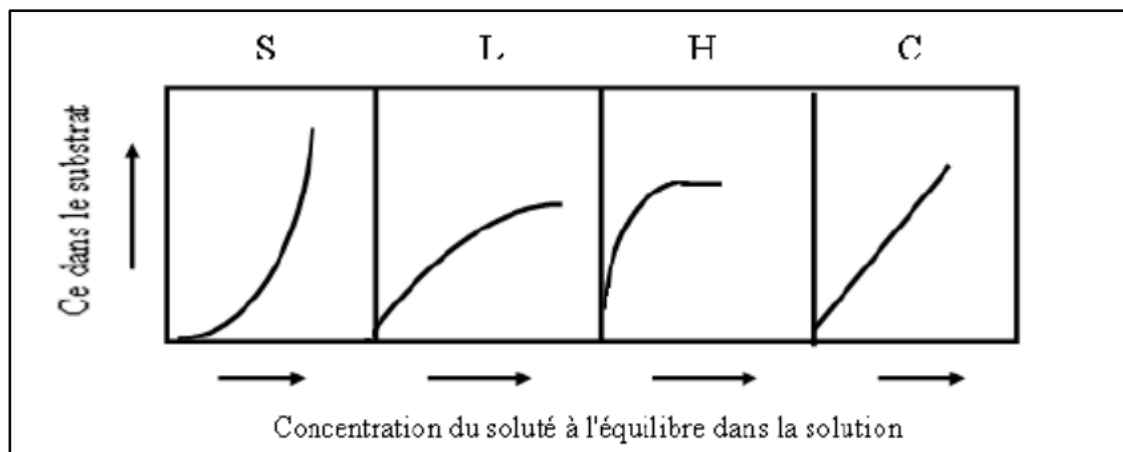


Figure I.4 : Classification de formes d'isothermes par Giles et Col (1974) [40].

La classe S : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes

contres les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [40,41] .

La classe L : Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [42] .

La classe H : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [43] .

La classe C : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [43] .

B. Classification de l'IUPAC

Selon la classification de l'UPAC, les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être regroupées suivant six classe Figure (I.6) [37] .

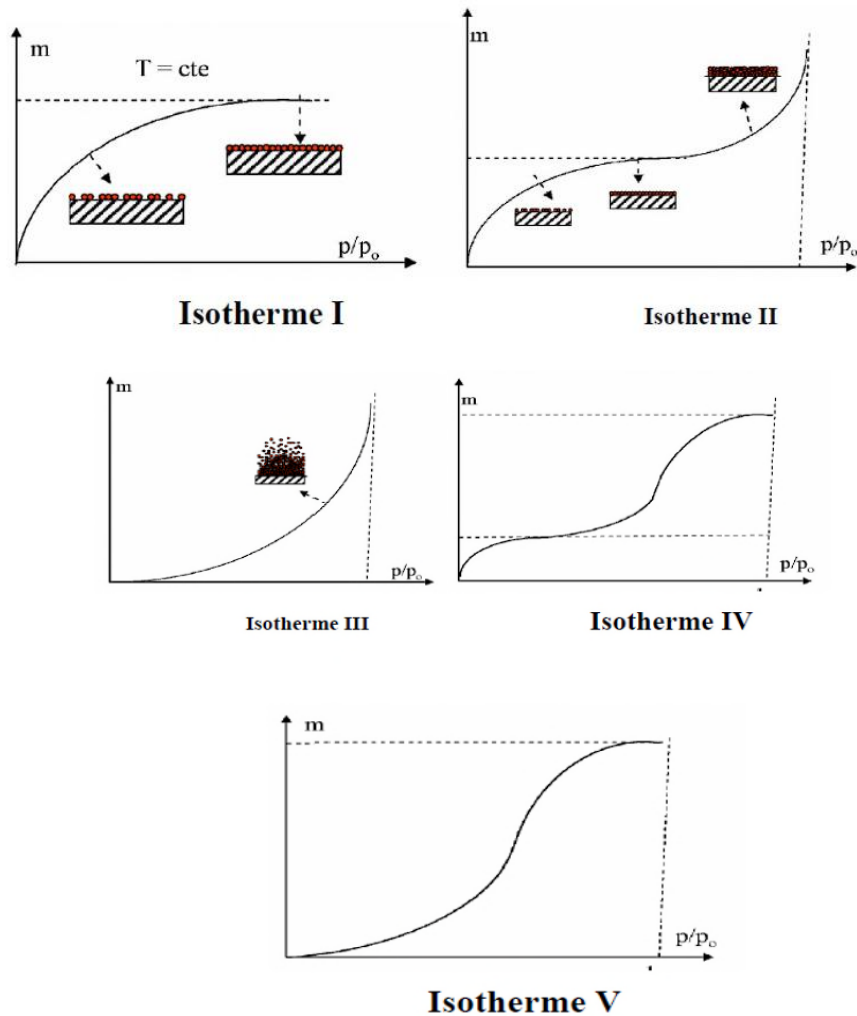


Figure I.5 : Classification des isothermes selon Brunauer et Col [37] .

➤ Isotherme d'équilibre d'adsorption de **type I** est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant la formation d'une couche monomoléculaire sur un solide microporeux (le rayon des pores est inférieur à 25 Å). Cette isotherme se rapproche du modèle mathématique de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents

➤ L'isotherme d'adsorption du **type II** est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux (le rayon des pores est supérieur à 500 Å). On observe à la surface de ces solides la formation des couches adsorbées s'épaississant progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire (multicouches) .

➤ L'isotherme d'adsorption du **type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour des pressions relatives les plus basses. Pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est

très variable (parfois réduit à un point d'inflexion). Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux (le rayon des pores est compris entre 25 et 500 Å) dans lesquels se produit une condensation capillaire .

➤ Les isothermes d'adsorption du **type III** et **V** sont très rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions relatives les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption est interprété par le fait que les interactions adsorbant/ adsorbat sont faibles.

➤ L'isotherme d'adsorption du **type VI** présente des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène. Ce type d'isotherme est rarement observé [28] .

I.5.7. Modélisation des isothermes d'équilibres d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes d'adsorption ont été développés. Les modèles dont l'utilisation est la plus répandue sont ceux de Langmuir qui reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface. L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir à des concentrations moyennes. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption en monocouche. Par contre l'isotherme de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches [28] .

I.5.7.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isotherme de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [38] .

- Les sites d'adsorption a la surface du solide sont tous énergiquement équivalents.
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule.
- L'adsorption se fait en monocouche entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation (I.1) :

$$qe = \frac{qm dCe}{(1 + dCe)} \quad (I.1)$$

q_m : La capacité maximale d'adsorption dépendant des conditions expérimentales (mg.g^{-1}).

d : la constante d'adsorption de Langmuir, constante liée à la température et au système adsorbant adsorbé ($d = d_0 \text{ Exp } E/RT$).

C_e : concentration de l'adsorbé en phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1})

La linéarisation de cette équation nous donnera une droite de pente ($1/q_m$) et d'ordonnée à l'origine ($1/dq_m$).

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

I.5.7.2. 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). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations, ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (I.3) [38].

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

q_e : la quantité (mg) du soluté adsorbée par gramme (g) de solide.

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

n et K_f : des constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

K_f et n sont des constantes expérimentales qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbé à chaque température, elles sont obtenues graphiquement en traçant $\log(q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$ équation (I.4) [28].

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

La constante « n » est généralement inférieure à 1, l'adsorption est d'autant plus forte quand « n » est faible.

I.5.7.3. Autre modèle

D'autres modèles ont été développés pour décrire les interactions entre les adsorbants et les adsorbats tel que le modèle de Temkin, Dubinin-Radushkevich..... Mais la plupart de ces modèles sont empirique et nécessitent l'identification d'au moins trois paramètres, ce qui rend leur utilisation plus délicate [28] .

I.5.8. Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide, est atteint avec une cinétique qui dépend non seulement de la vitesse ; à laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant au sein du fluide ; mais aussi de l'interaction adsorbant/adsorbat [44] .

Les paramètres cinétiques sont utiles pour la prévision du taux d'adsorption, qui fournit une information pour modéliser le processus. Généralement trois modèles sont utilisés pour l'analyse de la cinétique d'adsorption [45] .

I.5.8.1. Modèle de premier ordre

LAGERGREN (1898) a proposé le modèle cinétique du pseudo-premier ordre [46] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 * (q_e - q_t) \quad (I.5)$$

L'intégration de cette équation nous donne :

$$(q_e - q_t) = \ln \quad (I.6)$$

Ou q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées (mg.g^{-1}) à l'équilibre et à l'instant t ; k_1 est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}) dont la valeur est estimée en traçant $\ln (q_e - q_t) = f(t)$ [46] .

La valeur de q_t est obtenue par la relation :

$$q_t = (C_e - C_t) \frac{v}{m} \quad (I.7)$$

Avec :

C_t : La concentration résiduelle de la solution (mg.l⁻¹) à l'instant t.

C₀ : La concentration initiale de la solution (mg.l⁻¹)

V : Le volume de la solution (l).

m : La quantité d'adsorbant en solution (g).

Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif [47].

I.5.8.2 Modèle de second-ordre

L'équation différentielle du modèle d'adsorption du second- ordre est donnée sous forme [48].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (I.8)$$

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (I.9)$$

k₂ : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g mol⁻¹ min⁻¹).

q_e : la quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg.g⁻¹) ;

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo-second ordre taux k₂ peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/q_t en fonction de t [49].

I.5.9. Domaines d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [50] :

✓ Traitement des gaz ou « Séparation et purification des gaz » : cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants.

✓ Décoloration et traitement des eaux issues des différentes industries

agroalimentaires, textiles....etc.) .

✓ Traitement des huiles « Séparation liquides » : la fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers (raffinage des produits pétroliers) et des solution aqueuses de sucre (le catalyse) [51] .

✓ La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) [52] .

I.6. Conclusion

Plusieurs procédés de traitement des eaux sont adaptés pour l'élimination des colorants. Parmi ces procédés, on a choisi l'adsorption, ce dernier est capable de décolorer la solution par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable.

L'adsorption, utilisant des matériaux absorbants issus de sources naturelles, est également efficace pour décomposer les polluants, offrant ainsi une approche durable et respectueuse de l'environnement.

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester un matériau issu d'une plante naturelle afin d'éliminer des colorant par adsorption.

- [1]: KHALDI BELLAL, BRAHIMI WALID, Elaboration d'un semi-conducteur TiO₂ supporté sur la zéolite. Application à la dégradation du vert de malachite et du bleu de méthylène, Université Akli Moand Oulhadj-Bouira, thèse Doctorat, Chimie des matériaux, 2021/2022, PC., n.d.
- [2]: Benchoula Nour elhouda, Etude de l'évolution de la pollution minérale des eaux potables 'AEP' de la région de Ouargla, Université Kasdi Merbah Ouargla, thèse Doctorat, Génie des procédés de l'environnement, 26/06/2018, P14, 15, 16., n.d.
- [3]: M.CHAOUKI, Evolution spatio-temporelle et la vulnérabilité à la pollution des eaux souterraines de la région de Ouargla, thèse Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2016., n.d.
- [4]: Record, Méthodes isotopiques d'identification de l'origine des polluants métalliques et organiques dans les milieux : état de l'art et approche critique, 2011, P4., (n.d.).
- [5]: S.ARRIS, Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2008, P5., n.d.
- [6]: L.Graini, Contrôle de la pollution de l'eau par méthode acousto-optique, Mémoire de Magistère en optique appliquée, Université Ferhat Abbas Sétif, 2011, P (4, 5, 6), n.d.
- [7]: N.Oubagha, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister en chimie de l'environnement, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2011, P (6, 10, 11), n.d.
- [8]: Xi T, Hong S, Xia F, « Green synthesis of CuO nano flakes from CuCO₃ · Cu (OH)₂ powder and H₂O₂ aqueous solution », Powder technology, vol 228, p 128–130, 2012., (n.d.).
- [9]: BENABBAS Khaled, « Intensification de la sorption de colorants textiles par la biomasse sèche de lentilles d'eau- Effet de prétraitements chimique et mécanique du biosorbant », thèse Doctorat 3 ème Cycle, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2020, n.d.
- [10]: B.Lakhdari, Etude de la pollution chimique des eaux souterraines (cas des Nitrates) de la nappe phréatique de la cuvette de Ouargla, thèse doctorat, université de Ouargla, 2008., n.d.
- [11]: Zawlotzki Guivarch E., Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 24 septembre 2016., n.d.

- [12]: Saadallah kawthar, Karrouit roukaia, Synthèse et caractérisation des matériaux poreux(MOFs).Application à l'élimination des polluats, Université 20 août 1955 – SKIKDA, Master, Chimie des matériaux, 02/07/2023, P5., n.d.
- [13]: H. Ben Mansour, L. Latrach Tlemçani, Are natural food dyes good food additives? *Phytothérapie* 7 (2009) 202-210., (n.d.).
- [14]: Tjoon Tow Teng, Ling Wei Low, Removal of Dyes and Pigments from Industrial Effluents. *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention* (2012) 65-94., (n.d.).
- [15]: H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Textiles dyes as a source of wastewater contamination, screening of the toxicity and treatment methods, *Journal of Water Sciences* 24(3) (2011) 209-238., (n.d.).
- [16]: A. Maghni, Traitement d'une bentonite calcique par activation acide. Caractérisation et étude structural. Application dans l'élimination de colorants industriels. Thèse doctorat 3ème Cycle (2020), Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes., n.d.
- [17]: Soumia Abir AMIAR, Sara BELAMEIRI, Synthèse des nanoparticules de ZnO par la méthode de précipitation.Application à la dégradation d'un polluant organique par voie photocatalytique en milieux aqueux, Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem, Génie des procédés de l'environnement, 12/07/2021, P3, 4., n.d.
- [18]: N.G. Rakoto, T.H. Nasimiharintsoa, S.N. Andrianaivomanama, Photo degradation of carbon pollution and violet reactive dye from textile effluent in Antananarivo Madagascar, *Environmental and Water Sciences. Public Health & Territorial Intelligence Journal* 4(2) (2020) 376-384., (n.d.).
- [19]: G. Bereket, A.Z. Aroguz, M.Z. Ozel, Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 187 (1997) 338-343., (n.d.).
- [20]: A.K. Bhattachary, C. Venkobacharc, Removal of Cadmium (II) by Low Cost Adsorbents *Journal of Environmental Engineering* 110 (1982) 110-115., (n.d.).
- [21]: H. Dessoille, J. Scherrer, R. Truhauter, Précis de médecine du travail. 5 ème Edition Masson (1987) 838-845., (n.d.).
- [22]: K.E. Noll, V. Gouranis, W.S. Hou, Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control. Lewis Publishers Ed., Inc, USA (1991)., (n.d.).

- [23]: C.A. Costa, A.E. Rodrigues, Adsorption at the gaz-solid and liquid-solid interface. Ed., Elsevier Sci. Publisher Compa Amsterdam (1982)., (n.d.).
- [24]: E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters : a review. Environment International 30 (2004) 953-971., (n.d.).
- [25]: Décision n° 2455/2001/CE du parlement européen et du conseil du 20 novembre du chrome et de bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyte traitée et non traitée thèse», n.d.
- [26]: OUSLIMANI N (2012). Adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites. Thèse de doctorat en sciences et génie des matériaux, option chimie de la matière et de l'environnement, université de BOUMERDES, pp : 24-25., n.d.
- [27]: C. Manole Creanga, «Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)», (n.d.).
- [28]: BENMEZIANE Kahina, LEHLLALI Samira, Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes, Université A.Mira-Bejaia, , génie de l'environnement, 03 juillet 2017, P14, 15, 20, 22., n.d.
- [29]: C.E.Chitour, «Chimie physique des phénomènes de surface », OPU Alger (1979)., (n.d.).
- [30]: YAHIAOUI N (2012). Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister en chimie, option chimie de l'environnement, université de TIZI OUZOU, pp : 33-45., n.d.
- [31]: NAIT MERZOUG N (2014). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de magister en chimie physique et analytique, option traitement des eaux et environnement, université de SOUK AHRAS, pp : 50., n.d.
- [32]: AARFANE A, SALHI A, EL KRATI M, TAHIRI S, MONKADEM and all.(2014). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers. J. Mater. Environ. Sci. 5 (6) :1927-1939., (n.d.).
- [33]: FAYOUD N, ALAMI YOUNSSI S, TAHIRI S ALBIZANE A (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. J. thèse doctorat. Environ. Sci. 6 (11): 3295-3306., (n.d.).

- [34]: HAMDOUN Amira, SALHI Abir, Etude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par des bio-adsorbant, Université KASDI-MERBAH Ouargla, thèse doctorat, Génie des Procédés de l'Environnement, 01/10/2020, P19, 20., n.d.
- [35]: BOULKRAH H (2008). Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de magister en chimie, option pollution chimique et environnement, université de SKIKDA, pp : 51-53., n.d.
- [36]: ANONYME. Etude sur les coûts de la réduction des rejets de substances toxiques. Fiches Traitements, adsorption, pp : 2., (n.d.).
- [37]: M.A.Slasli, «Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », thèse doctorat Université de Neuchâte (2002)., n.d.
- [38]: A. Dabrowski, p.podkoscielny, Z.Hubicki, M.Barczak, «Adsorption of phenolic compounds by activated carbon –a critical review», Chemosphere 58, 1049-1070.(2005), (n.d.).
- [39]: P. Ribereau –gavon, « les composés phénoliques des végétaux » édition Dunod, Paris (1968)., (n.d.).
- [40]: C. Cavalier, M. Gibert, Vivien et P.Lamblin, «Détermination des phénols dans les effluents aqueux» Revue des Sciences de l'Eau, 3 ,19-28. (1984)., (n.d.).
- [41]: G.Limousin, J.-P. Gaudet, L.Charlet, S.Szenknet, V.Barthèse, M. Krimissa, «Sorption isotherms: a review on physical bases modelling and measurement », Applied Geochemistry 22 (2007) 249-275., (n.d.).
- [42]: F.Rouesac .A. Rouesac, « Analyse chimique, méthodes et technique instrumentales modernes », édition Dunod, Paris (2000)., (n.d.).
- [43]: w.Rudzinski, A. william. Steele, G.Zgrablich, «Equilibria and Dynamic of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces », Publisher: Elsevier Science et Technology Books (1997)., (n.d.).
- [44]: MESSAI AOUN Asma, Adsorption du Bleu de Méthylène dans les Solutions Aqueuses par une Argile Minérale Locale, Université Echahid Hamma Lakhdar -El OUED, Biodiversité et physiologie végétale, 23/06/2019, P19, 20, 21., n.d.
- [45]: Terchi, S (2009). Adsorption du Bore en solution aqueuse essai de dépollution ; mémoire de magister, Université Mentouri Constantine ; Département de chimie ., n.d.

- [46]: Rudzinski,W., Steele, A. William., Zgrablich,G.(1997). «Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous solid Surfaces», Publisher : Elsevier Science et Technology Books ., (n.d.).
- [47]: Fierro Torné-Fernández, V., Celzard,A. (2007). Microporous and mesoporous Materials (101), p 419-431., (n.d.).
- [48]: Ho, Y.S., McKay,G., .(1998).« Kinetic model for lead (II) sorption onto peat Adsorp». Sci. Technol., 16, 1-39., (n.d.).
- [49]: Ho, Y.S.(2006).« Second order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and nonlinear methods». Water. Res.40, 119-125., (n.d.).
- [50]: Daoud, T.(2007). Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte« La Streptomyces rimosus », Diplôme de Magister, École nationale Polytechnique El-Harrach-Alger., (n.d.).
- [51]: AREFFAS,A.(2010). Etude de l'adsorption de colorants organique (Rouge nylosan e bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café, thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine., n.d.
- [52]: Koller, E .2004 . «Génie chimique aide-mémoire», 2ème édition DUNOD. Paris (France)., n.d.

Chapitre II

*Etude botanique et techniques de
caractérisations*

II.1.Introduction

Les plantes naturelles, au-delà de leurs vertus curatives, jouent un rôle essentiel dans la dégradation des polluants et des colorants, offrant ainsi des solutions naturelles à la purification de l'environnement. Leur capacité d'adsorption renforce leur impact bénéfique sur la santé humaine et la durabilité environnementale, faisant d'elles des alliées précieuses dans la lutte contre la pollution. Dans ce chapitre nous parlerons de la plante naturelle X .

II.2. Présentation de la plante X

II.2.1. La famille de la plante X Boraginaceae

Les Boraginaceae sont des angiospermes, comprenant 1600 espèces réparties en 110 genres, on y trouve des herbes annuelles, arbustes et arbres. Les feuilles sont souvent entières, simples, alternées et ex-stipulées, possèdent des tiges avec des poils rigides qui donnent une sensation rugueuse. Les cellules des feuilles possèdent des cristaux d'oxalate de calcium. Les fleurs, qui sont le plus souvent hermaphrodites, ont un calice à lobes imbriqués et une corolle tubuleuse campanulée, divisée en 5 lobes relativement réduits et munis d'écailles ou de poils au centre [1,2] .

II.2.2. Description botanique

La plante X est une plante annuelle de 20 à 70 cm de hauteur, entièrement couverte de poils raides et piquants, ayant une tige épaisse, creuse, arrondie et striée longitudinalement. Les larges feuilles alternes portent de longs poils hérissés sur toute leur surface, ce qui est propre à la famille des boraginacées. Les parties vertes de la plante dégagent une forte odeur de concombre. Elle produit en abondance de petites fleurs en forme d'étoiles passant du violet au bleu ciel, puis au rose lorsqu'elles commencent à décliner. Celles-ci sont comestibles, mais doivent être détachées du calice velu à cinq sépales et des akènes regroupés en quatre graines au centre de la fleur. Le fruit est formé d'akènes verruqueux. La floraison s'étale généralement de Mars à Mai. Les graines brunes noirâtres dépourvues d'albumen parviennent à maturité de façon graduelle. Les fleurs sont autostériles et la pollinisation doit être assurée par les insectes [3] .

Cette plante commune, endémique, est très répandue en lisière de forêt, sur les bords des chemins et dans les décombres. Il s'agit d'une plante à comportement héliophile, mais

appartenant à une espèce qui supporte un demi-ombrage. Elle « aime » les sols assez riches en bases au pH proche de la neutralité et ayant de bonnes réserves en eau [4,5] .



Figure II.1 : Image de la plante X.



Figure II.2 : Vues des différentes parties de La plante X [3] .

II.2.3. Répartition géographique

La plante X est une plante commune, répandue dans tout le bassin méditerranéen. On la trouve à l'état sauvage ainsi que dans de nombreux jardins, ou elle affectionne les terres riches en azote : décombres et bords des chemins car elle est robuste, peu exigeante et se reproduit facilement [6] .

II.2.4. Composition chimique de la plante X

La plante contient une grande quantité de mucilages neutres et des matières minérales (carbonate de calcium en particulier qui lui confère ses actions diurétiques et sudorifiques), ainsi que des flavonoïdes, des alcaloïdes pyrrolizidiniques, et des tanins. La graine de Bourrache fournit une huile riche en deux acides gras essentiels : l'acide gamma-linoléique et

l'acide linoléique [7] . Cette plante contient des alcaloïdes, des mucilages, des huiles essentielles, des flavonoïdes et des acides organiques [8] .

II.2.5. Classification botanique de la plante X

Tableau II.1 : Classification botanique de la plante X [3] .

Règne	Plantae
Super division	Spermatophyt
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Sous Classe	Asteridae
Ordre	Lamiales
Famille	Boraginaceae
Genre	X
Espèce	La plante X

II.2.6. Propriétés et utilisation

a. Propriétés

L'herbe de plante X contient 11% de mucilage, ce qui donne du glucose, du galactose et de l'arabinose comme principaux sucres, lorsqu'elle est hydrolysée [9] .

Les tiges, ainsi que les feuilles, contiennent des mucilages. La plante contient également des flavonoïdes, des tanins, des hétérosides cyanogénétiques ; les feuilles sont riches en alcaloïdes pyrrolizidiniques (Attention, ces derniers sont hépatotoxiques) [10] .

➤ **tige, feuilles et fleurs** : La fleur est riche en substances minérales (acide silicique et ses sels) et en mucilage neutre tel que le galacto-arabinoglucane. Des dérivés flavoniques et des anthocyanidols sont également présents. Les tiges et feuilles renferment du mucilage, des acides-phénols tels que l'acide rosmarinique et chlorogénique. De faibles quantités d'alcaloïdes pyrrolizidiniques ont été isolées à partir des tiges, feuilles et graines [9] .

➤ **Graine** : Les graines permettent d'obtenir une huile grasse après extraction ou pression suivie d'un raffinage. Cette huile est riche en acides gras comme l'acide palmitique, palmitoléique, stéarique, oléique, linoléique, l' α -linoléique, γ -linoléique (évalue pour ses

bienfaits dans le traitement de l'eczéma atopique et de l'arthrite rhumatoïde) ou encore l'acide arachidonique [9] .

b. Utilisation

Traditionnellement, fleurs de plante X sont utilisées pour leurs propriétés diurétiques, fébrifuges et sudorifiques. Elles sont également utilisées pour soulager les affections des voies respiratoires et les irritations cutanées. Les herboristes utilisent les parties aériennes, c'est-à-dire les feuilles, les tiges et les fleurs fraîchement cueillies, en infusion, seules ou en mélange avec d'autres plantes [11] .

Cette espèce est rajoutée à la liste de pharmacopée européenne et la pharmacopée britannique en 2007. Son usage n'est pas exclusivement médicinal, mais aussi culinaire. En médecine populaire, elle est utilisée comme expectorant, tonifiant, galactagogue, contre la toux, la fièvre et la dépression. De plus, la plante X a l'avantage d'être d'une grande innocuité à cause de sa faible teneur en alcaloïdes pyrrolizidiniques [8] .

Cette plante médicinale possède aussi une éventuelle activité spasmodique importante, qui peut s'exercer au niveau des appareils cardiovasculaire, respiratoire et gastro-intestinale via un mécanisme antagoniste avec les ions de calcium [12] .

II.3. Les techniques de caractérisations

II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse non destructive par diffraction des rayons X est une technique puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques dès lors que les matériaux considérés sont cristallins : elle peut être en effet utilisée pour le suivi de production dans une usine (contrôle de la qualité), dans les cimenteries, les fabriques de céramique, mais aussi dans l'industrie pharmaceutique. Cela sert notamment à vérifier que l'on a bien obtenu le produit sous la forme cristallographique désirée ou qu'on n'a pas fabriqué une autre molécule de même formule, mais de forme différente [13] .

❖ Principe de fonctionnement

La poudre, constituée d'innombrables cristallites (cristallites), est bombardée par un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde connue provenant de la contre

cathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes et de fenêtres situées devant et derrière l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte-échantillon qui tourne dans un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant d'augmenter le nombre d'orientations possibles du plan de maillage (hkl). Les particules sont orientées aléatoirement et il y aura toujours une famille de plans qui provoquent la diffraction, c'est-à-dire vérifiant la relation de BRAGG (figure II.7) [14].

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Où :

θ : est l'angle de diffraction.

λ : longueur d'onde des rayons X.

d_{hkl} : distance entre réticulaire caractérisant la famille de plans repérés par les indices h,k,l.

n : ordre de réflexion (nombre entier).

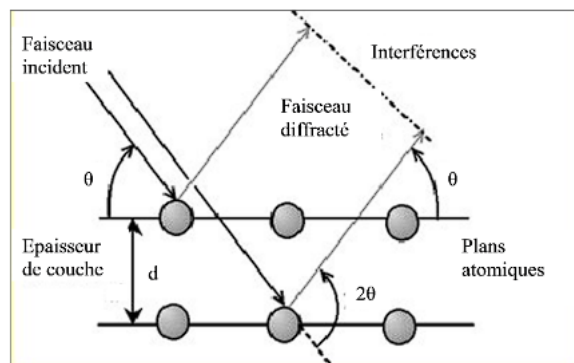


Figure II.3 : Principe de diffraction des rayons X (DRX)

Une Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [15].

✓ La position : la détermination des positions des raies permet de remonter à la phase cristalline et à ses paramètres de maille.

✓ La forme : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.

✓ L'intensité relative : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

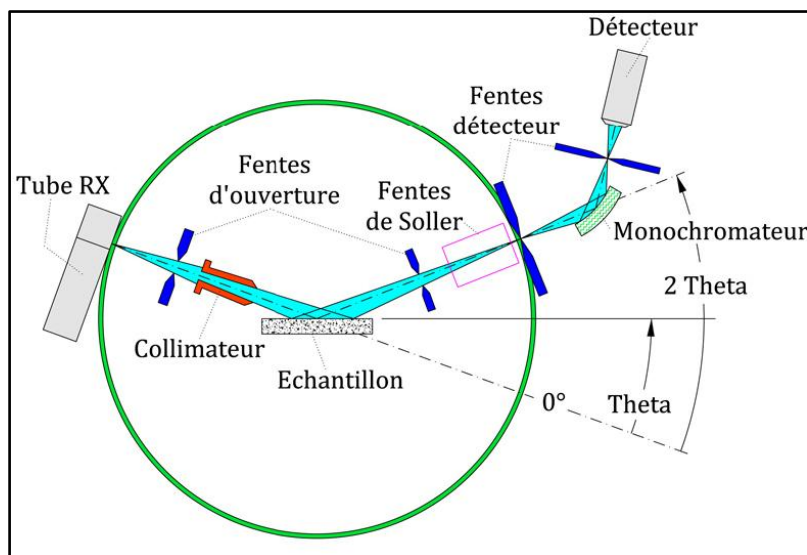


Figure II.4 : Schéma de principe de diffractomètre.

II.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [16] . (Figure II.7)

❖ Principe

Lorsque la longueur d'onde (énergie) fournie par le faisceau se rapproche de l'énergie vibratoire de la molécule, celle-ci va absorber le rayonnement et enregistrer une diminution d'intensité réfléchié ou transmise.

La gamme infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond à la gamme d'énergie vibratoire moléculaire.

L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, qui envoie un rayonnement infrarouge à l'échantillon et mesure la longueur d'onde et l'intensité d'absorption par le matériau.

Le faisceau infrarouge de la source A est dirigé vers un interféromètre de Michelson, qui modulera chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans un interféromètre, le faisceau lumineux atteint un séparateur de faisceau. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers le séparateur de faisceau et est dirigé sur le miroir mobile.

Lorsque les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives se produisent selon la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est ensuite réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon, où l'absorption se produit. Le faisceau atteint ensuite un détecteur pour être converti en un signal électrique [17].



Figure II.5 : Appareil de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

II.3.3. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique ; elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.

Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert [17].

$$A = \log(I_0 / I) = K \cdot C \cdot l$$

Avec :

A : absorbance ;

I : intensité du faisceau émergent(A) ;

I₀: Intensité du faisceau incident (A) ;

K : coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée (l.cm-1.g-1) ;

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

l : épaisseur de la cuve (cm).



Figure II.6 : un spectrophotomètre.

II.4.Conclusion

L'utilisation des plantes médicinales pour la dégradation des polluants et des colorants présente un potentiel prometteur, mais pour en tirer pleinement parti, il est essentiel de poursuivre les expériences et les recherches. Ces efforts permettront de mieux comprendre les mécanismes impliqués et d'optimiser les processus pour une efficacité maximale. Investir dans le développement de ces méthodes non seulement favorisera la protection de l'environnement et de la santé humaine, mais aussi encouragera l'innovation dans le domaine de la biotechnologie verte, ouvrant la voie à des solutions durables et respectueuses de la nature.

- [1]: Bremer, K., Bremer B, et Thulin, M. (2003). Introduction to Phylogeny and Systematics of Flowering Plants. Uppsala University, Stockholm, 102 p., (n.d.).
- [2]: Benamar, H. (2016). Isolement et caractérisation d'inhibiteurs naturels de L'acétylcholinestérase. Thèse de doctorat, Université Ahmed Ben Bla (Oran), p 325., n.d.
- [3]: ANSRI Siham, DJENHI Ikram, Screening phytochimique et étude biologique d'une plante médicinale de la flore algérienne (*Borago Officinalis*), Centre Universitaire Abdelhafid Boussouf-Mila, Master, Biochimie appliquée, 2020/2021, P6, 7, 8., n.d.
- [4]: Beloued, A. (1998). Plantes médicinales d'Algérie. Office Des Publications Universitaires. Alger., (n.d.).
- [5]: Dufresne, C., Ouellet, C., Beaugard, G., Rioux, A. (2010). La bourrache. Guide de production sous régie biologique, Québec 26., (n.d.).
- [6]: Camille, D. et Christine, O. (2010). Filière des plantes médicinales biologiques du Québec. La bourrache officinale, 26p., (n.d.).
- [7]: Chevalier, A. (2001). Larousse Encyclopédie des plantes médicinales. Edition Larousse, Londres, 178p., (n.d.).
- [8]: Barnes, J., Anderson, L. A., et Phillipson, J., D. (2007). Herbal Medicines: a guide for healthcare professionals. 2nd edition, Pharmaceutical Press, Londres, 530p., (n.d.).
- [9]: Asadi-Samani, M., Bahmani, M., Rafieian-Kopaei, M. (2014). The chemical composition, botanical characteristic and biological activities of *Borago Officinalis*: a review. Asian Pacific journal of tropical medicine 7, S22-S28., (n.d.).
- [10]: Mayank, G., Swati, S. (2010). *Borago Officinalis* Linn, an important medicinal plant of mediterranean region. Volume 5. Issue 1, novembre –December. 2010., (n.d.).
- [11]: Blumenthal, M., Goldberg, A. et Brinkmann, J. (2000). Expanded Commission E Monographs, American Botanical, publié en collaboration avec Integrative Medicine Communications, Etats-Unis., (n.d.).
- [12]: Gilani, A. H., Bashir, S., et Khan, A. U. (2007). Pharmacological basis for the use of *Borago officinalis* in gastrointestinal, respiratory and cardiovascular disorders. Journal of ethnopharmacology, 114(3), 393-399., (n.d.).
- [13]: MONCEL, M. Méthodes physiques d'analyse en métallurgie. Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques, (M260), M260-1, (1991), (n.d.).

- [14]: Bouchaala, N. Etude Des Propriétés Structurale et Physico-Chimique Des Systèmes Nd-Fe-Co. 2017., (n.d.).
- [15]: Ajroudi, L. Ferrites de Cobalt Nanostructurés; Élaboration, Caractérisation, Propriétés Catalytiques, Électriques et Magnétiques. 2011, (n.d.).
- [16]: Wojtkowiak, B.; Chabanel, M. Spectrochimie Moléculaire; Technique et documentation Paris, 1977, (n.d.).
- [17]: Saadallah kawthar, Karrout roukaia, Synthèse et caractérisation des matériaux poreux(MOFs).Application à l'élimination des polluats, Université 20 août 1955 – SKIKDA, Master, Chimie des matériaux, 02/07/2023, P5., n.d.

Chapitre III

Matériels Et Méthodes

III.1. Introduction

Dans cette partie, il sera exposé toutes les méthodologies analytiques avec le matériel nécessaire à leurs applications. Les méthodologies concernent le biomatériau étudié, les colorants (le Cristal Violet CV, et le vert de malachite VM), ainsi que les essais d'adsorption de ces colorants sur la plante X. Pour l'adsorbant, son échantillonnage ainsi que sa préparation à l'analyse seront désignés. Pour les colorants CV et VM, la méthodologie d'analyse de spectrométrie dans le visible sera décrite.

Nous tenterons, en considérant leurs différentes efficacités, de mettre en évidence l'intérêt que présente chacun de ces adsorbants. Pour observer les effets d'un tel traitement sur les capacités d'adsorption de ces adsorbants, nous avons déterminé les paramètres optimaux d'adsorption, étudié les cinétiques des réactions et l'effet de la concentration du colorant.

III.2. Matériels et méthodes**III.2.1. Préparation du biosorbant**

Nous avons choisi un matériau naturel (la plante X). Elle été récoltée et transformée en poudre avant leur utilisation, à travers un processus de préparation spécifique, garantissant ainsi une efficacité maximale lors de leur utilisation. Le processus est le suivant :

➤ Nous avons purifié les feuilles de la plante X, par un lavage en utilisant de l'eau. Après en placées ces feuilles sur du papier absorbant pour les laisser sécher à l'abri de la lumière pendant 15 jours. Après séchage, nous le mettons dans un broyeur et le broyons plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une poudre, puis nous les avons filtrées à travers un tamis pour obtenir une poudre homogène. Enfin, la poudre sèche a été conservée dans un dessiccateur pour des expériences ultérieures.

Avant de l'utiliser, on le lave plusieurs fois avec de l'eau distillée, on utilise la méthode de filtration pour le récupérer, puis on le laisse sécher dans une étuve à une température de 40 degrés.



Figure III.1 : Le processus de lavage de la plante X.



Figure III.2 : Le processus de broyage de la plante X



Figure III.3 : Lavage de plante avec l'eau distillée.

III.2.2. Préparation des adsorbats

Les adsorbats utilisés sont deux colorants : le Cristal violet (CV) et la verte malachite (VM).

III.2.2.1. Généralités sur les deux colorants

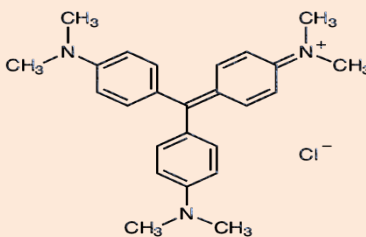
a. le Cristal violet (CV)

Le cristal violet, également connu sous le nom de violet de gentiane ou, méthyl violet 10B est un colorant organique de la famille des triphénylméthanés. Sa formule chimique est $C_{25}H_{30}ClN_3$ et il est souvent utilisé en solution aqueuse ou alcoolique. [1]

Le cristal violet est couramment utilisé en microbiologie et en histologie pour colorer les cellules et les tissus. Il est un composant essentiel de la coloration de Gram, une technique de coloration différentielle utilisée pour distinguer les bactéries à Gram positif des bactéries à Gram négatif. En raison de ses propriétés antimicrobiennes, il est parfois utilisé comme antiseptique topique pour traiter les infections de la peau et des muqueuses.

Le cristal violet est également utilisé dans l'industrie pour teindre les textiles et le papier, ainsi que pour fabriquer des encres et des peintures. Il est aussi utilisé dans certaines méthodes analytiques pour la détection et la quantification de divers composés chimiques. [2] Le tableau III.1 résume quelques propriétés physicochimiques du colorant Cristal Violet

Tableau III.1 : Principales caractéristique physico-chimique du CV.

Nom commercial	Cristal Violet
Nom chimique	Tris(4-(diméthylamino)phényl) méthylum chloride
Synonymes	Chlorure de méthylrosaniline.
Famille	Colorants Basiques
C.I. nombre	42555
C.I. nom	Basic Violet 3
Formule semi-développée	$C_{25}H_{30}N_3Cl$
Masse molaire	407,98 (g.mol ⁻¹)
Solubilité	4 g.L ⁻¹
Nature	Cationique
Ionisation	Basique
λ_{max}	589 nm
T° fusion	215 °C (décomposition)
Structure	

b. Le vert de malachite

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique, principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de Vert Malachite provient du nom du carbonate minéral, la Malachite .Il est commercialisée dans un flacon en verre de 25g sous forme solide avec une masse molaire de 364,91 g/mol. [3]

Ce colorant est utilisé intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le Nylon, la laine, la soie et le coton .Les dernières caractéristiques intéressantes du vert malachite sont ses propriétés d'indicateur coloré en chimie.

Le vert malachite possède deux zones de virages, une en milieu très acide et l'autre en milieu très basique . La longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance du vert de malachite est $\lambda_{\max} = 618 \text{ nm}$. [4]

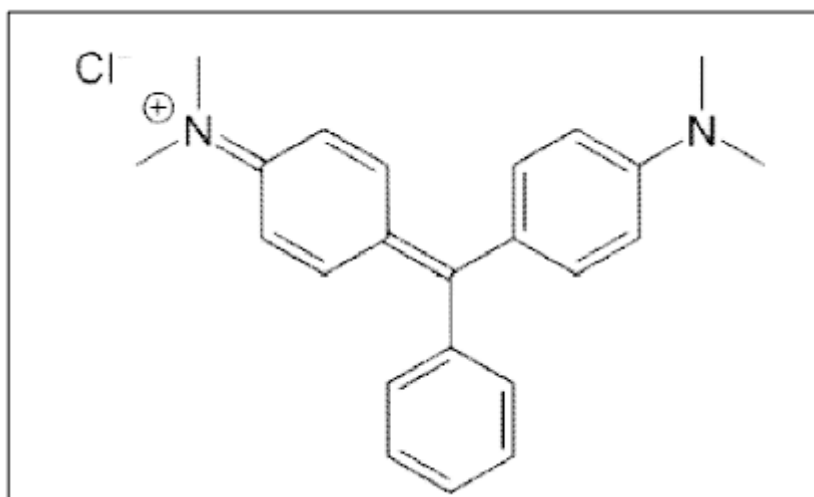


Figure III.4 : .structure chimique du vert de malachite.

III.2.2.2. Méthode d'analyse du (CV) et (VM) par UV-Visible

Pour préparer une solution mère étalon du CV et VM à 300 mg/l, On dissout 0.3 g du colorants dans 1000 ml d'eau distillée. Les solutions filles étalons des deux colorants sont obtenues par dilution de la solution mère avec différents volumes d'eau distillée. Afin d'établir les courbes d'étalonnage des deux colorants (l'absorbance en fonction de la concentration du colorant). L'absorbance a été mesurée par un spectrophotomètre UV Visible.

a. Courbe d'étalonnage du cristal violet (CV) et vert de malachite (VM)

Une série d'échantillons a été préparé pour l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Cette dernière comprendra les concentrations de 2 mg/l jusqu'à 20 mg/l. L'analyse par l'absorption UV-visible avec une $\lambda_{\max} = 580 \text{ nm}$ pour le CV et $\lambda_{\max} = 617 \text{ nm}$ à donner des résultats qui sont mentionnés dans la chapitre IV.



Figure III.5 : La dissolution du colorant CV.

III.3. Description des essais d'adsorption

Dans le but d'optimiser les conditions en faveur d'une meilleure adsorption du CV et le VM par la plante X, plusieurs essais ont été effectués pour étudier l'influence de différents paramètres à temps fixe et à temps variable à savoir : le temps de contact, la quantité d'adsorbant, l'effet du pH de traitement, l'effet de la vitesse d'agitation et l'effet de la température. Mais pour réaliser toutes ces études, nous devons choisir la meilleure masse de la plante X naturel qui nous donne le meilleur rendement d'adsorption. Pour cette raison, nous avons introduit une quantité de 0.3 g de la plante X dans un volume de 300 ml de la solution du colorant avec une agitation vigoureuse par un barreau magnétique pendant 3h qui permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Nous donnons les conditions opératoires pour le CV et VM dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Les conditions opératoires du processus d'adsorption pour le deux colorants.

<i>L'adsorbant utilisé</i>	<i>Les conditions opératoires</i>	<i>Etude de l'adsorption</i>				
		<i>Effet du pH</i>	<i>Effet de la quantité d'adsorbant</i>	<i>Effet d'agitation</i>	<i>Effet de la température</i>	<i>Effet de temps de contact</i>
La plante X	V= 300 ml m _{ad} = 0.3g t = 180min C ₀ = 20 ppm	1-11	m(g) = 0.05 - 0.1 0.15 - 0.2 0.3 - 0.4 0.8 - 1.5 3	100-1000 tr/min	T (°C) : 10, 20, 30, 40 et 50	V= 300ml C ₀ = 20ppm T (°C) : 20 Agitation : 700tr/min ou 1000 tr/min

Un échantillon de 5ml est prélevé de la solution puis centrifugé durant 20min. Ensuite, nous avons mesuré l'absorbance des solutions du CV et VM après un temps d'agitation de 180 min par un spectrophotomètre UV-Visible. Les différentes étapes des manipulations sont résumées dans la figure III.6.



Figure III.6 : Un schéma explicatif des différentes étapes de la manipulation des deux colorants sur la plante X.

III.4. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption des colorants par la plante X permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption du matériau vis-à-vis des polluants. Pour ce fait, nous avons préparé des échantillons (300ml). Les conditions opératoires utilisées sont celles qui ont donné de meilleures adsorptions dans l'étude des effets de certains paramètres. La cinétique d'adsorption a été faite à plusieurs concentrations de la solution du CV et VM (de 2 à 60 mg/l) à différentes températures (10, 20 et 50°C) pour CV et (20,30 et 50°C) pour VM.

Dans cette étude nous avons suivi, en fonction du temps et à l'aide de spectrophotomètre UV Visible, l'évolution de la décoloration des polluants sur l'adsorbant choisis. La durée de mise en contact a été de 3 heures.

III.5. Conclusion

Les résultats et leurs interprétations seront traités et discutés dans le chapitre suivant.

- [1]: Ibrahima Diouf, Patrick Drogui, El Hadji Moussa Diop, Degradation of the crystal violet by electro-oxidation on Ti/TiO₂ and Ti/IrO₂-RuO₂ electrodes: study of the effects of operating parameters on the process efficiency. Volume 31, numéro 4, 2018
- [2]: Aliouche S , Belaidi S , Djebbar K , Sehili T, Etude De L'élimination D'un Colorant Cationique (cristal Violet) Par (H₂O₂/uv) Et (S₂O₈ /uv) En Solution Aqueuse. Volume 1, Numéro 27, Pages 31-36 , 2008
- [3]: Porkodi, K., & Vasanth Kumar, K. Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: Eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems. Journal of Hazardous Materials, 143(1-2), 311–327, 2007.
- [4]: Castellini, E., Andreoli, R., Malavasi, G., & Pedone, A. Deflocculant effects on the surface properties of kaolinite investigated through malachite green adsorption. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 329(1-2), 31–37(2008).

Chapitre IV

Résultats Et Discussions

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons exposerons les résultats obtenus après la caractérisation de la plante X et les colorants C.V et V.M. Nous présenterons par la suite l'efficacité du plante X que nous allons préparer pour l'élimination des polluants (Cristal Violet et le Vert Malachite) par la méthode d'adsorption. Nous avons également étudié l'influence de différents paramètres opératoires. Une modélisation des résultats d'adsorption est présentée afin de définir le modèle le plus adapté à cette réaction en utilisant les modèles de Langmuir et Freundlich. Nous présentons ainsi les paramètres optimaux de la cinétique d'adsorption (pseudo premier ordre, pseudo second ordre) et à la fin un test d'un mélange des deux colorants et réalisé.

VI.2. Résultats d'analyse des colorants étudiés

VI.2.1. Le Crystal Violet

L'analyse du colorant étudié a été réalisée par spectrophotométrie dans le visible. Nous constatons qu'à une longueur d'onde de 580 nm, le colorant présente une absorbance maximale (figure IV.1).

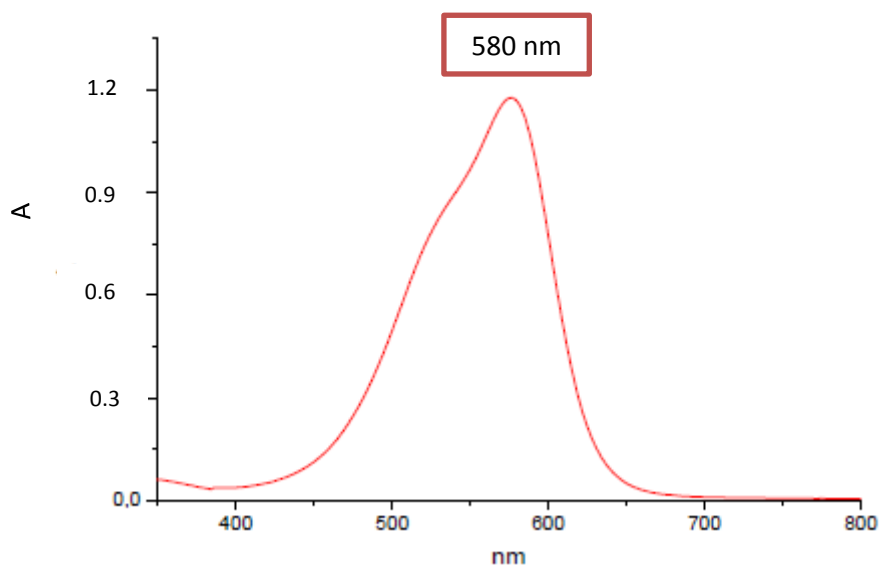


Figure IV.1: La longueur d'onde maximale de CV.

La courbe d'étalonnage établie à partir des solutions diluées de ce colorant sur la base de la longueur d'onde indiquée, montre une bonne linéarité. La loi de Beer-Lambert est ainsi respectée (figure IV.2).

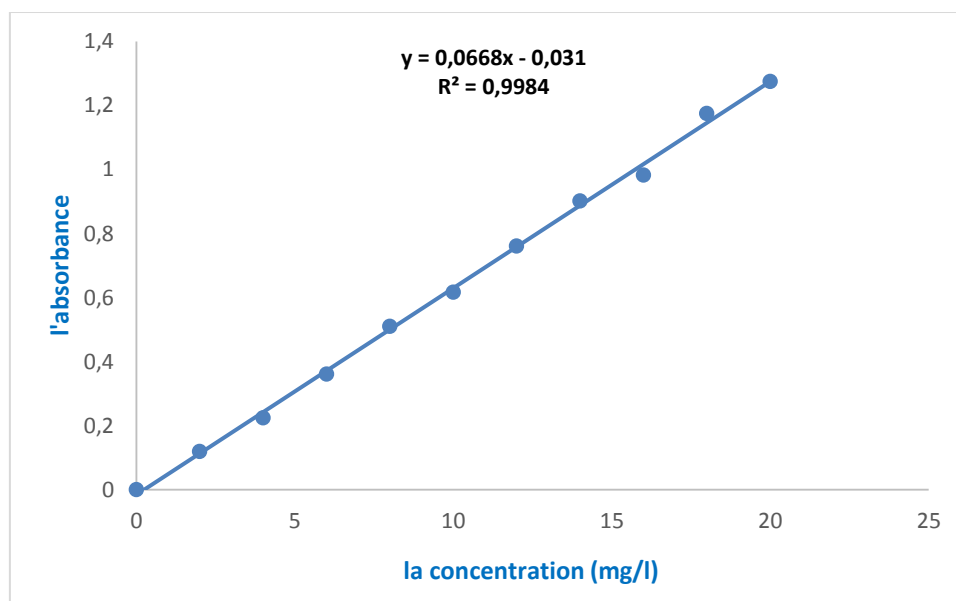


Figure IV.2: La courbe d'étalonnage de CV.

VI.2.2. Le vert de malachite VM

Avant d'entamer l'étude cinétique de colorant, il est nécessaire de déterminer la longueur d'onde maximale d'adsorption (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est maximale et on a vérifié la validité de loi de Beer-Lamber pour le domaine de concentration étudié. Pour déterminer λ_{max} de colorant utilisé. L'absorbance en fonction de lambda a été tracé (Figure IV.3)

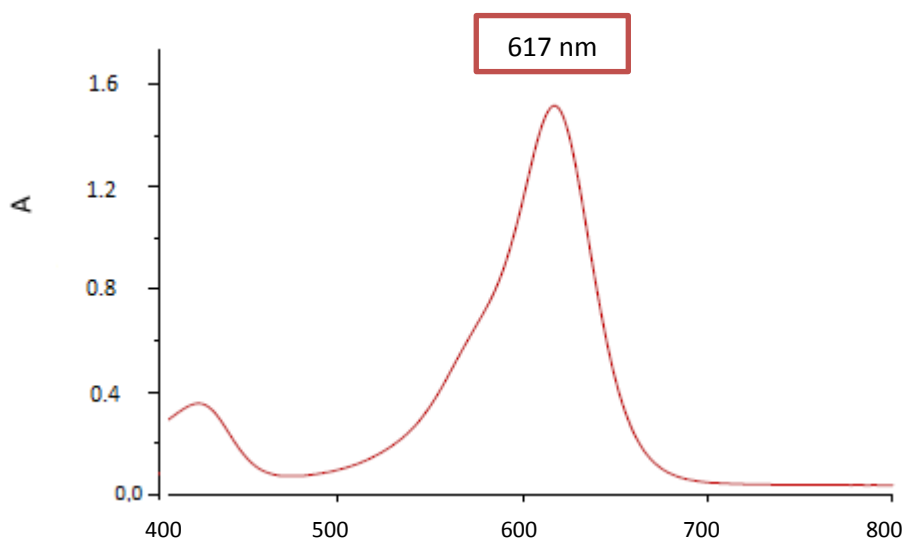


Figure IV.3: La longueur d'onde maximale du VM.

D'après les résultats donnés par notre spectrophotomètre, la longueur d'onde maximale est égale à $\lambda_{\max} = 617 \text{ nm}$.) Le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée a été déterminé par la courbe d'étalonnage (figure IV.4).

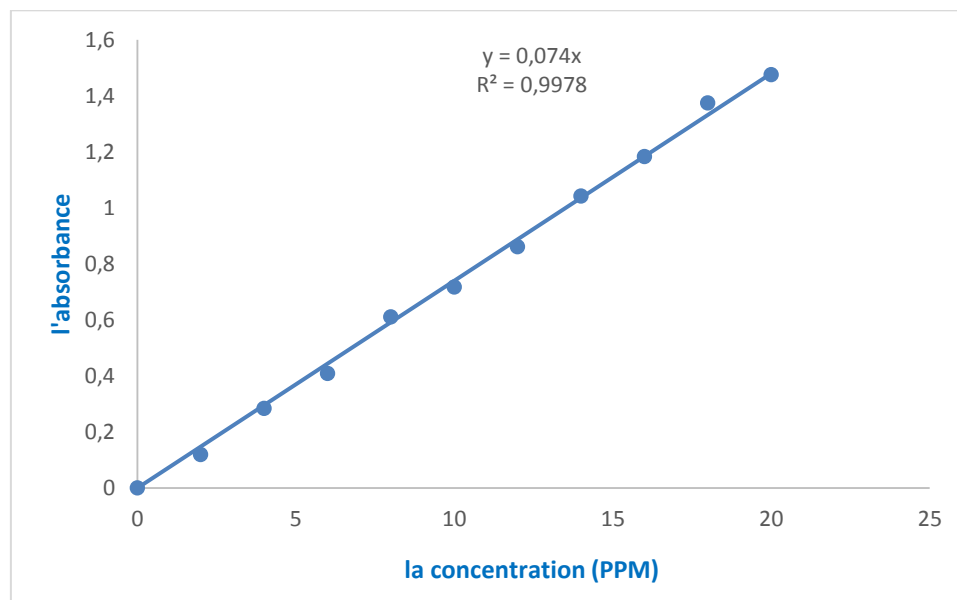


Figure IV.4: La courbe d'étalonnage de VM.

IV.3. Caractérisation des matériaux utilisés

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau quel qu'il soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption, désorption ou autres.

IV.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'appareil utilisé est Mini Flex 300/600. Les résultats de DRX sont représentés ci-dessous (figures IV.5, IV.6 et IV.7). Les trois figures montrent une structure cristalline du matériau (présence de pics). Ces pics sont attribués à la présence du carbonate de calcium.

La comparaison des figures IV.5 et IV.6 a montré que certains pics minoritaires entre 2° et 20° ont disparu sur le diffractogramme donné dans la figure IV.6, ce qui a fait augmenter les intensités des autres pics. Ceci peut être dû à l'interaction du CV avec le biomatériau lors de l'adsorption. En revanche, l'interaction du VM avec le biomatériau lors de l'adsorption, a fait diminuer les intensités des pics par apparition d'autres pics minoritaires (figures IV.5 et IV.7).

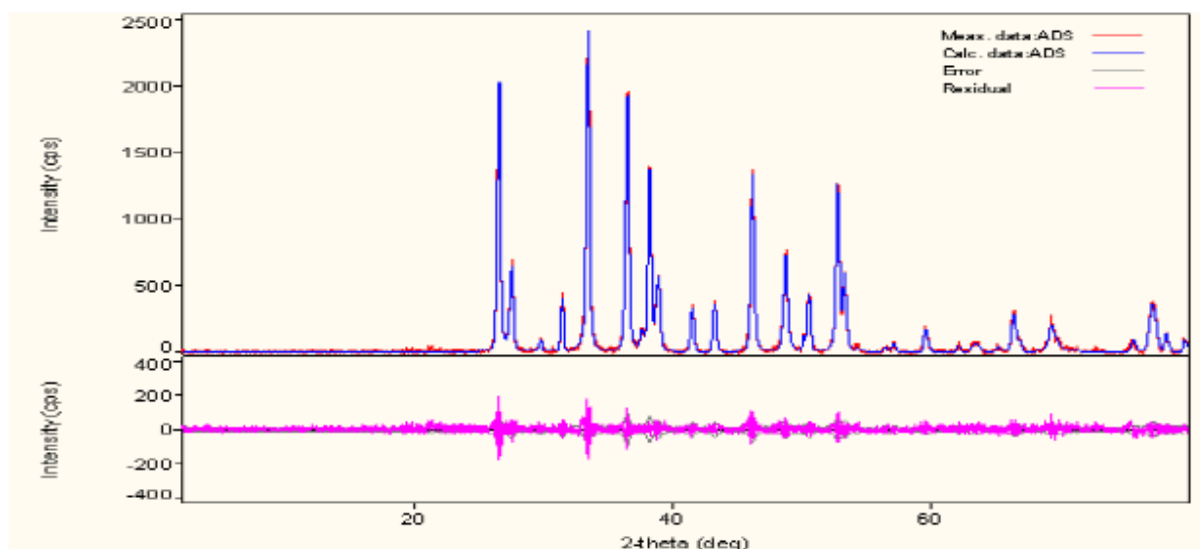


Figure IV.5: Diagramme de diffraction des rayons X de la plante X.

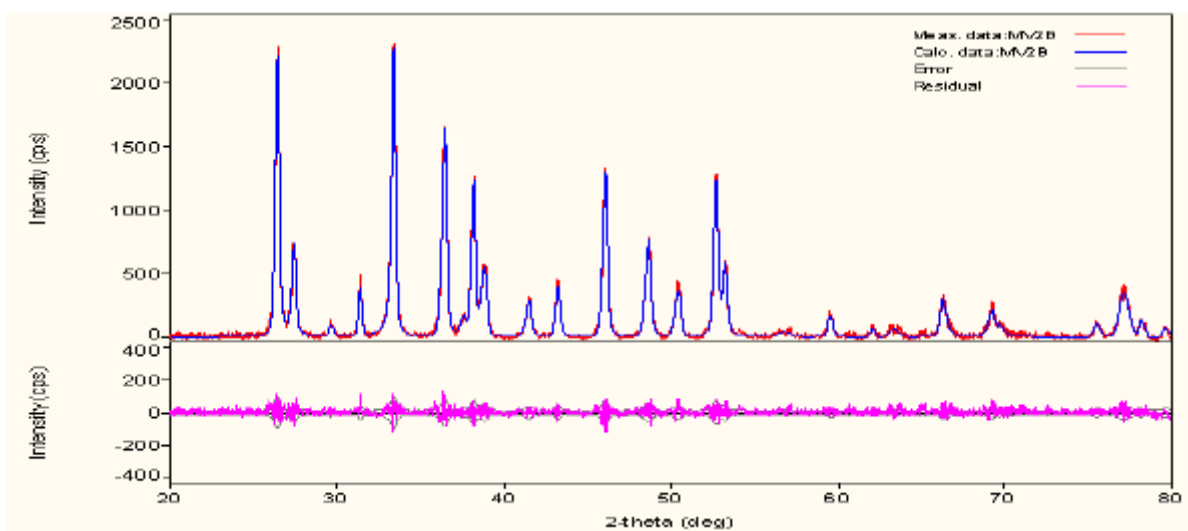


Figure IV.6: Diagramme de diffraction des rayons X de la plante X après adsorption du CV.

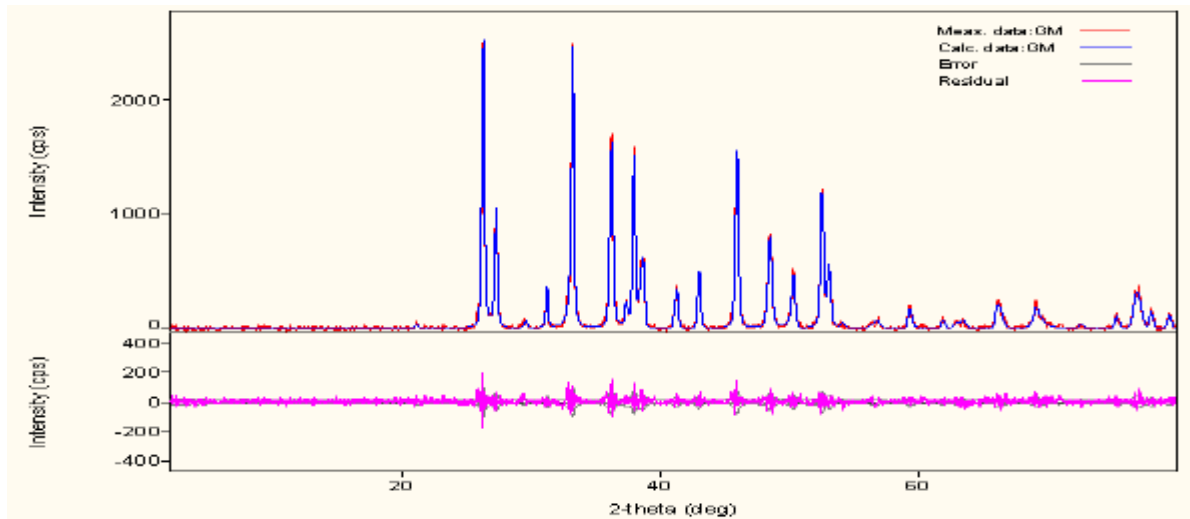


Figure IV.7: Diagramme de diffraction des rayons X de la plante X après adsorption du VM.

IV.3.2. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge

L'appareil utilisé est Perkin Elmer. Les spectres obtenus par l'analyse par infrarouge de la plante X, sont représentés sur les figures IV.8, IV.9 et IV.10.

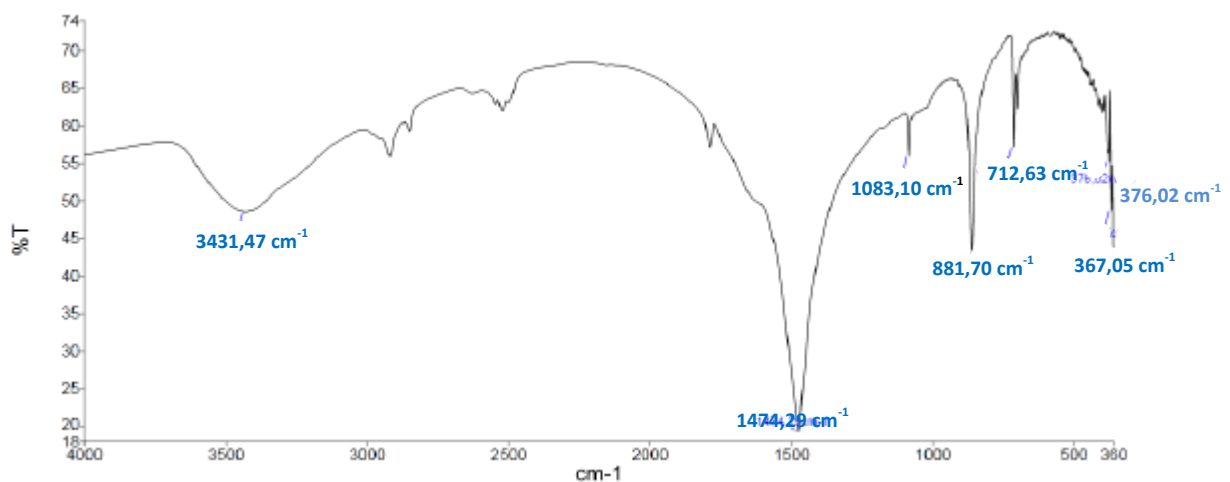


Figure IV.8: Spectre IR de la plante X avant adsorption du colorant.

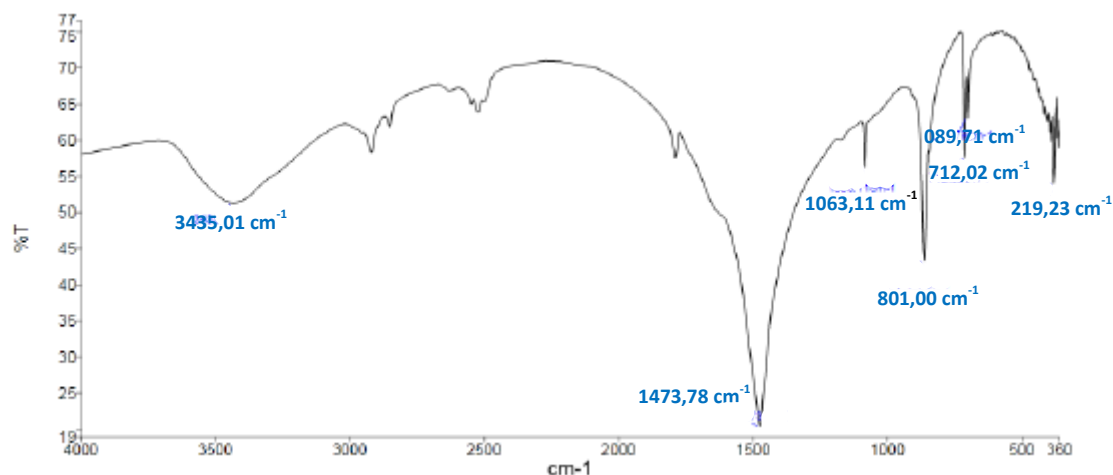


Figure IV.9: Spectre IR de la plante X après adsorption du CV.

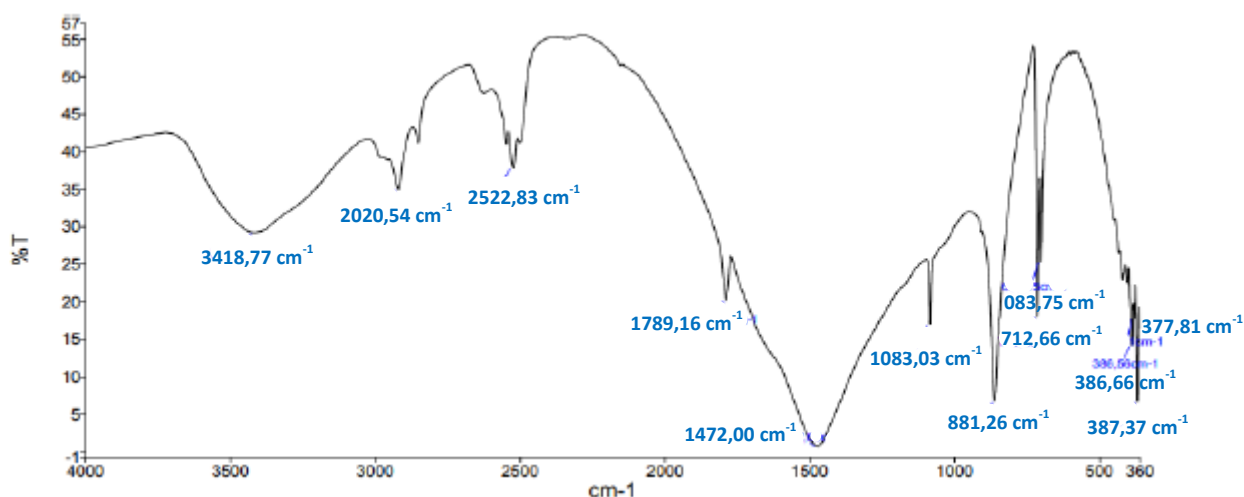


Figure IV.10: Spectre IR de la plante X après adsorption du VM.

Les résultats de l'analyse IR confirment les résultats donnés par la DRX. Le composé majoritaire de plante X est le carbonate de calcium. Les spectres comportent trois bandes caractéristiques du radical CO_3^{2-} aux alentours de 1473 cm^{-1} , 861 cm^{-1} et 712 cm^{-1} .

L'apparition d'une bande à environ de 1789 cm^{-1} correspond au groupement carbonyle ($-\text{C}=\text{O}$) du carbonate de calcium. La bande aux alentours de 3400 cm^{-1} est attribuable à la molécule d'eau que renferme ce matériau ou à un composé organique qui contient des groupements OH . La comparaison du spectre donné dans la figure IV.8 à ceux donnés dans les figures IV.9 et IV.10, montre l'apparition d'autres bandes :

- ✓ Pour l'adsorption du CV : $699,75 \text{ cm}^{-1}$;
- ✓ Pour l'adsorption du VM : $2920,54 \text{ cm}^{-1}$, $2522,83 \text{ cm}^{-1}$, $699,75 \text{ cm}^{-1}$ et $386,56 \text{ cm}^{-1}$.

Ces bandes peuvent être dues aux interactions entre les colorants et l'adsorbant.

IV.4. Recherche des conditions optimales de l'adsorption

IV.4.1. Effet de la masse d'adsorbant

Pour examiner l'effet de la quantité d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du CV et du VM, nous faisons varier la quantité initiale de la plante X tout en conservant constante la concentration des colorants dans la solution (20 mg/l) ainsi que les autres paramètres. Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure IV.11.

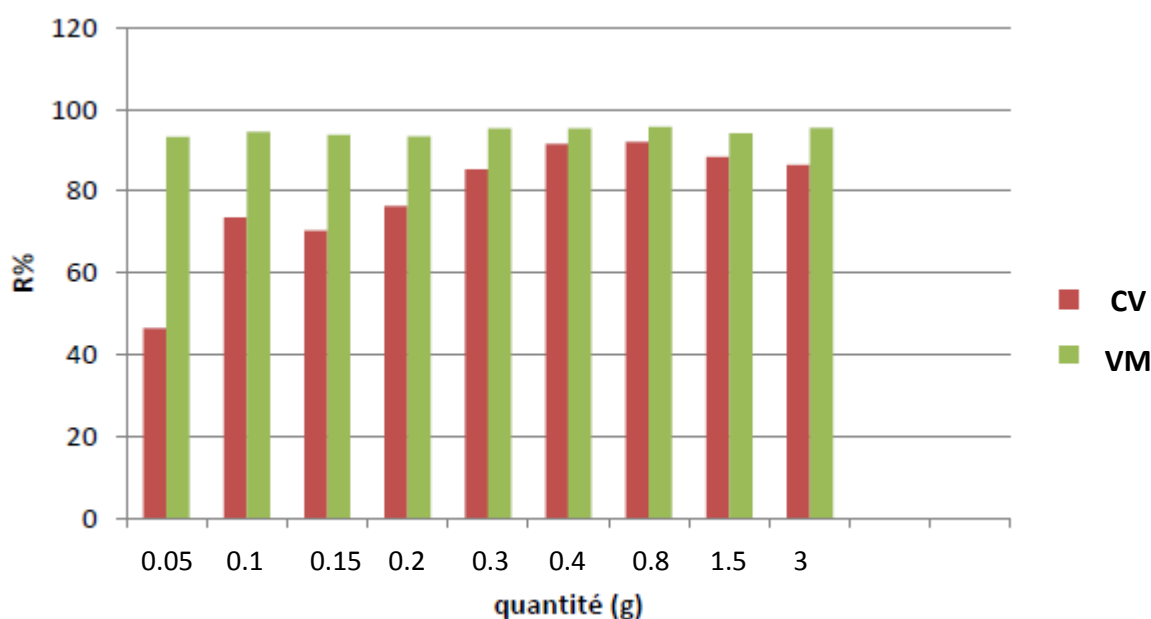


Figure IV.11 : Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement.

Comme nous pouvons le constater, d'une façon générale, le rendement d'adsorption des colorants augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant utilisé jusqu'à la masse de 0.4g en remarque une stabilité de rendement d'élimination. Après une diminution de rendement concernant le CV

En effet, une masse de 0.4g de la plante X donne un rendement d'adsorption du colorant CV de 92.95 %, et pour le VM donne un rendement de 98.72%.

L'augmentation de la dose de l'adsorbant fait croître le nombre des sites disponibles pour la fixation des colorants, ce qui favorise par conséquent le phénomène de décoloration.

En effet, l'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement. De plus une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant.

IV.4.2. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans tout processus d'adsorption. L'agitation a pour rôle d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant, et d'accélérer la diffusion des particules du colorant de la solution vers la phase solide. Afin de déterminer la vitesse d'agitation optimale, nous avons testé une gamme de vitesses d'agitation comprises entre 100 et 1000 tr/min.

Les résultats de cette étude sont regroupés sur la figure IV.12, où il a été constaté que l'élimination du VM a donné des rendements supérieurs à 92%, la capacité d'élimination la plus élevée (97.79%) a eu lieu pour une valeur de vitesse égale à 1000 tr/min.

Pour le CV, le rendement d'élimination est compris entre 72 et 80.48%, la capacité d'élimination la plus élevée a eu lieu pour une valeur de vitesse égale à 700 tr/min.

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation agit favorablement sur la probabilité de contact du substrat avec le support, et par conséquent favorise le processus d'adsorption jusqu'à une certaine limite où la désorption deviendra vraisemblablement le phénomène le plus dominant, dans le cas des faibles vitesses d'agitation la diffusion est insuffisante ce qui entraîne une adsorption faible.

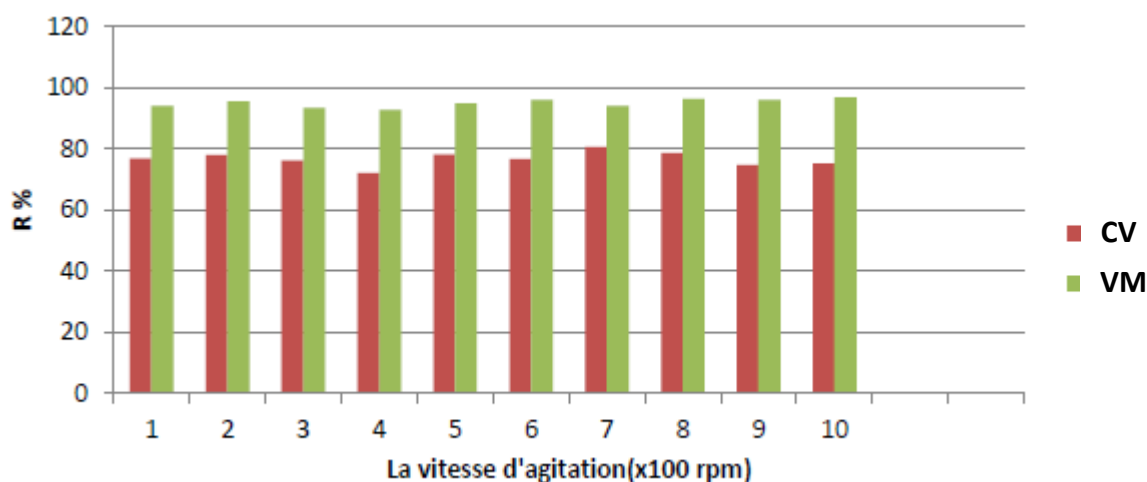


Figure IV.12 : Effet de la vitesse d'agitation sur la décoloration.

IV.4.3. Effet du temps de contact

Le temps de contact joue généralement un rôle essentiel dans les études sur l'adsorption, car il fournit des informations sur le temps nécessaire au système adsorbant-adsorbé pour atteindre le temps d'équilibre.

Les résultats obtenus montrent que le rendement d'élimination des deux colorants augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation. La figure IV.13 représente l'effet du temps de contact sur le pourcentage d'élimination des deux colorants. Chaque courbe met en évidence deux parties distinctes : la première partie consiste en une adsorption rapide, cette phase correspond à un transfert de l'adsorbé de la phase liquide à la surface du matériau. Ce phénomène est constaté pendant les premières minutes de la réaction, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps. La deuxième partie est plus lente. Cette zone correspond à l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

Nous considérons que l'adsorption du VM sur la plante X est un processus rapide, puisque on obtient un temps d'équilibre de 10 min. Au-delà, le rendement d'adsorption reste pratiquement constant. Pour le CV, le temps d'équilibre est constaté à aux alentours de 60 mn.

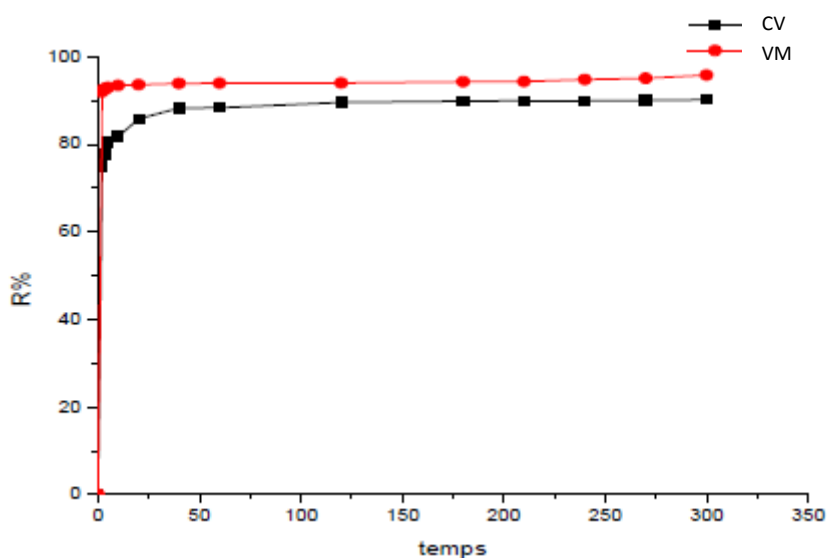


Figure IV.13 : Evolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps.

IV.4.4. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Dans ce travail, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption des deux colorants à 20 mg/l, en variant le pH de 1 à 11 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl ou de la soude NaOH selon le pH voulu.

Les résultats représentés sur la figure IV.14, montrent que l'adsorption du CV est influencée en milieu acide (pH=3, R = 91.41%), c'est due à la formation de l'espèce CV^H^+ , ce qui favorise une attraction entre la charge positive de cette espèce et la charge négative de la surface de la plante X.

Par contre pour le VM, la courbe montre que l'adsorption de VM est favorisée à PH basique (pH=8) un rendement de 98.43% est atteint. Cela peut être expliqué par le fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H^+ ce qui diminue l'interaction des ions du vert malachite (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre au pH élevé, la concentration en H^+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface. Avec l'augmentation du pH, la surface globale de l'adsorbant devient négative d'où une augmentation de l'adsorption. Nous ne déduisons donc que la capacité de fixation d'un colorant par un adsorbant est tributaire de la charge surfacique de l'adsorbant.

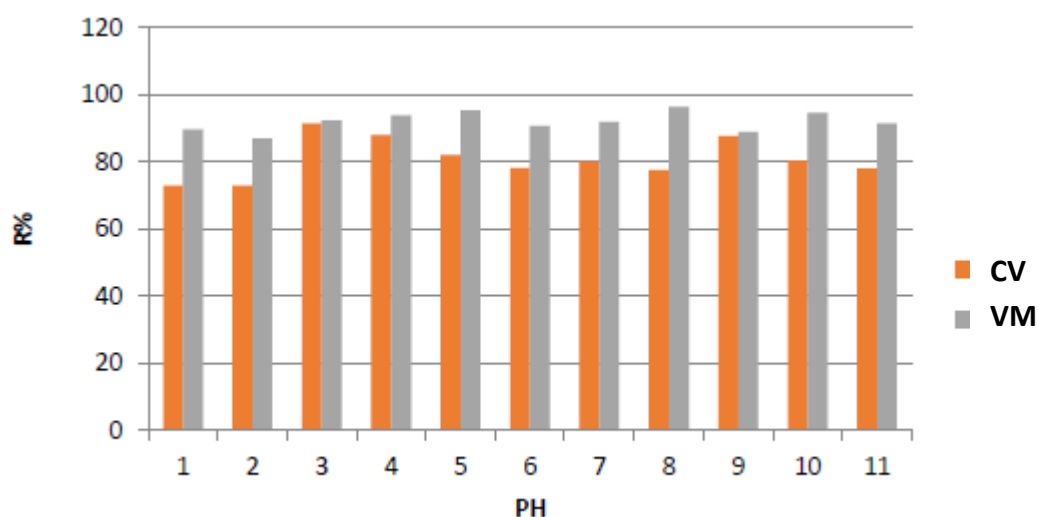


Figure IV.14 : Influence du pH sur l'adsorption des colorants sur la plantes X.

IV.4.5. Effet de la température

L'effet de la température est un autre paramètre important du processus physicochimique, car la température modifiera la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

Les résultats indiquent que l'adsorption s'est améliorée par une augmentation de la température jusqu'à 30°C pour le VM et 20°C pour le CV (figure IV.15). Ces résultats peuvent être attribués à l'augmentation du nombre de sites de surface actifs disponibles pour l'adsorption, à l'augmentation de la porosité et du volume des pores de l'adsorbant. Une augmentation de la température augmente aussi la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbant à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores internes de la particule d'adsorbant, en raison de la diminution de la viscosité de la solution.

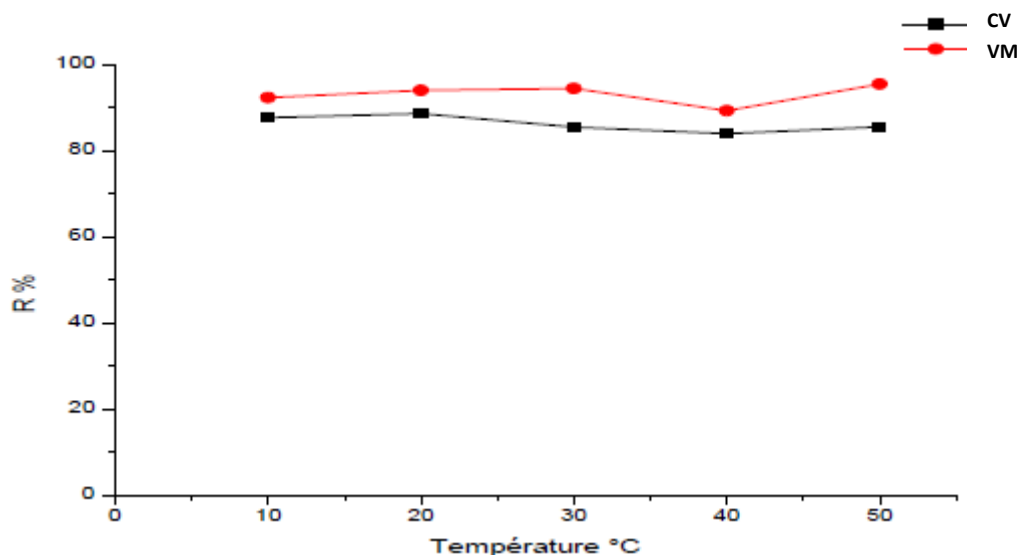


Figure IV.15 : Influence de la température sur le rendement d'adsorption des polluants.

Les résultats de cette étude montrent que le colorant vert de malachite donne des meilleurs résultats par rapport au cristal violet. Pour chaque colorant, les valeurs des paramètres qui ont donné les meilleurs rendements d'adsorption, sont retenues pour faire l'étude de la cinétique de rétention et les isothermes d'adsorption, ces paramètres sont :

- ✓ Pour le CV : une quantité de 0.4 g de la plante X, un pH de 3, les températures 10, 20, 50°C et une vitesse d'agitation de 700 tr/min.
- ✓ Pour le VM : : une quantité de 0.4 g de la plante X et un pH de 8, les températures 20,30, et 50°C et une vitesse d'agitation de 1000 tr/min.

IV.5. Etude de la cinétique de rétention

La cinétique d'adsorption des deux colorants est effectuée à des températures variables et à différentes concentrations des solutions colorées. Les résultats sont mentionnés sur les figures IV.16 à 21.

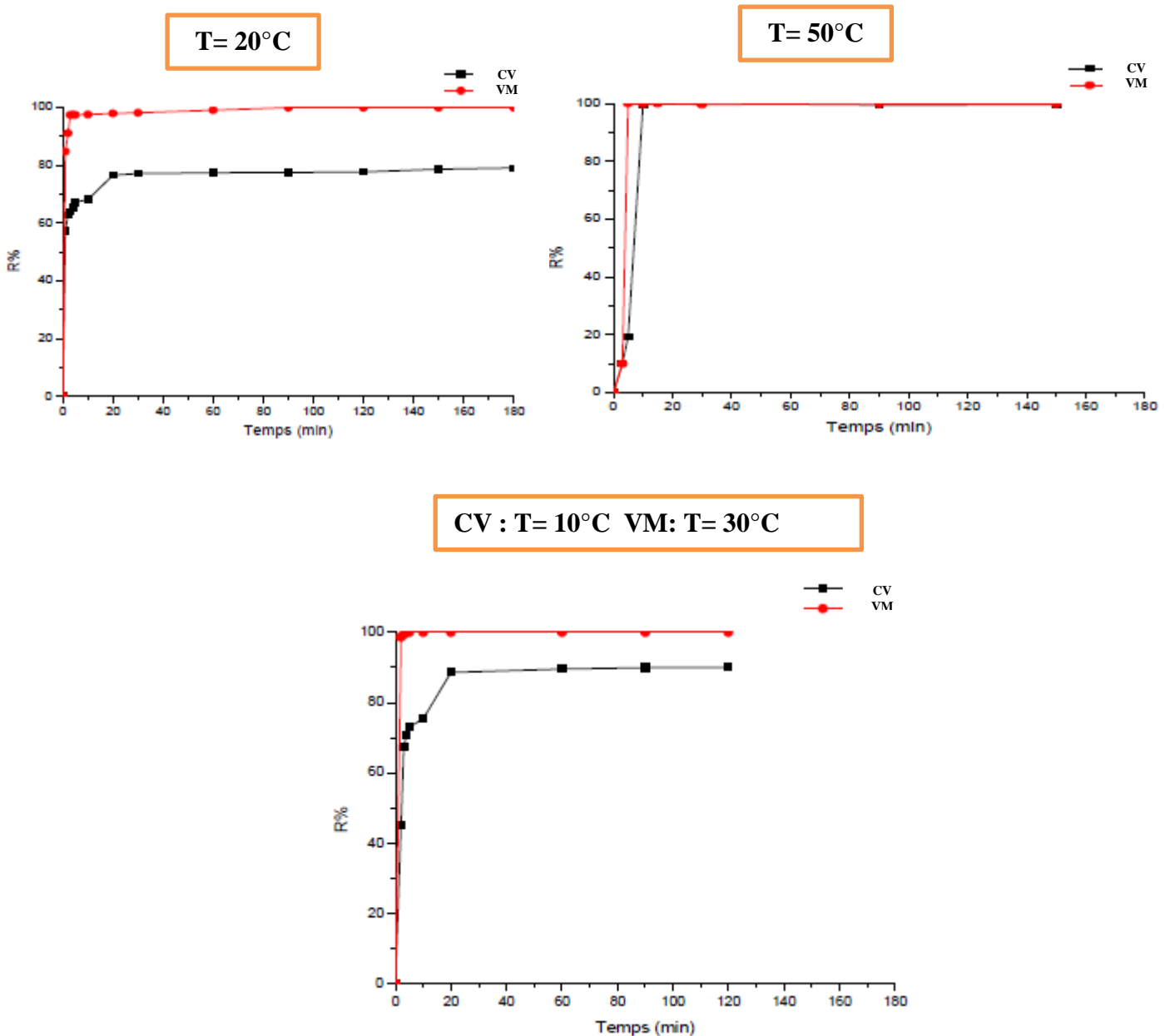


Figure IV.16: La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 2 ppm, à des Températures variables.

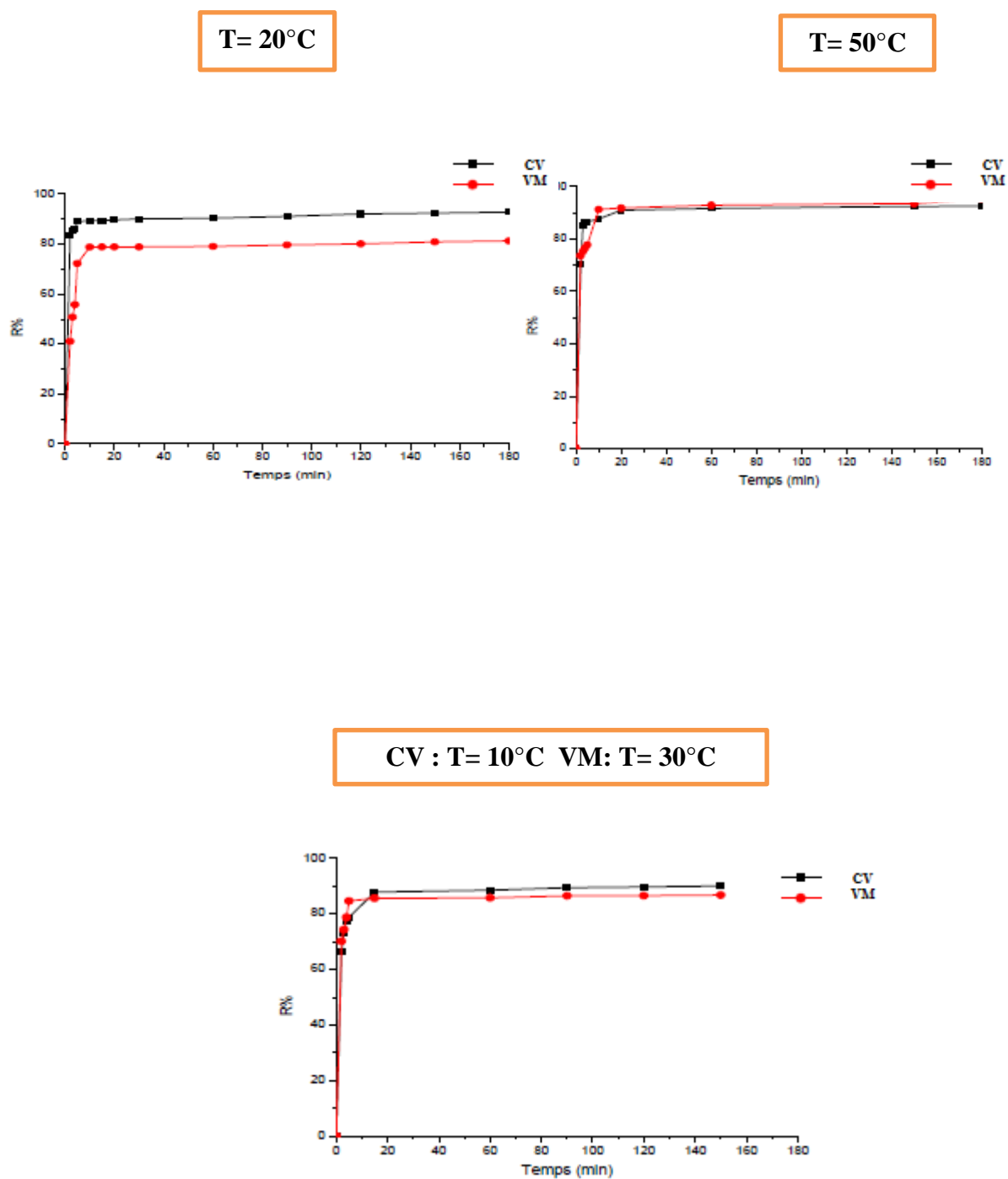


Figure IV.17: La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 5 ppm, à des Températures variables.

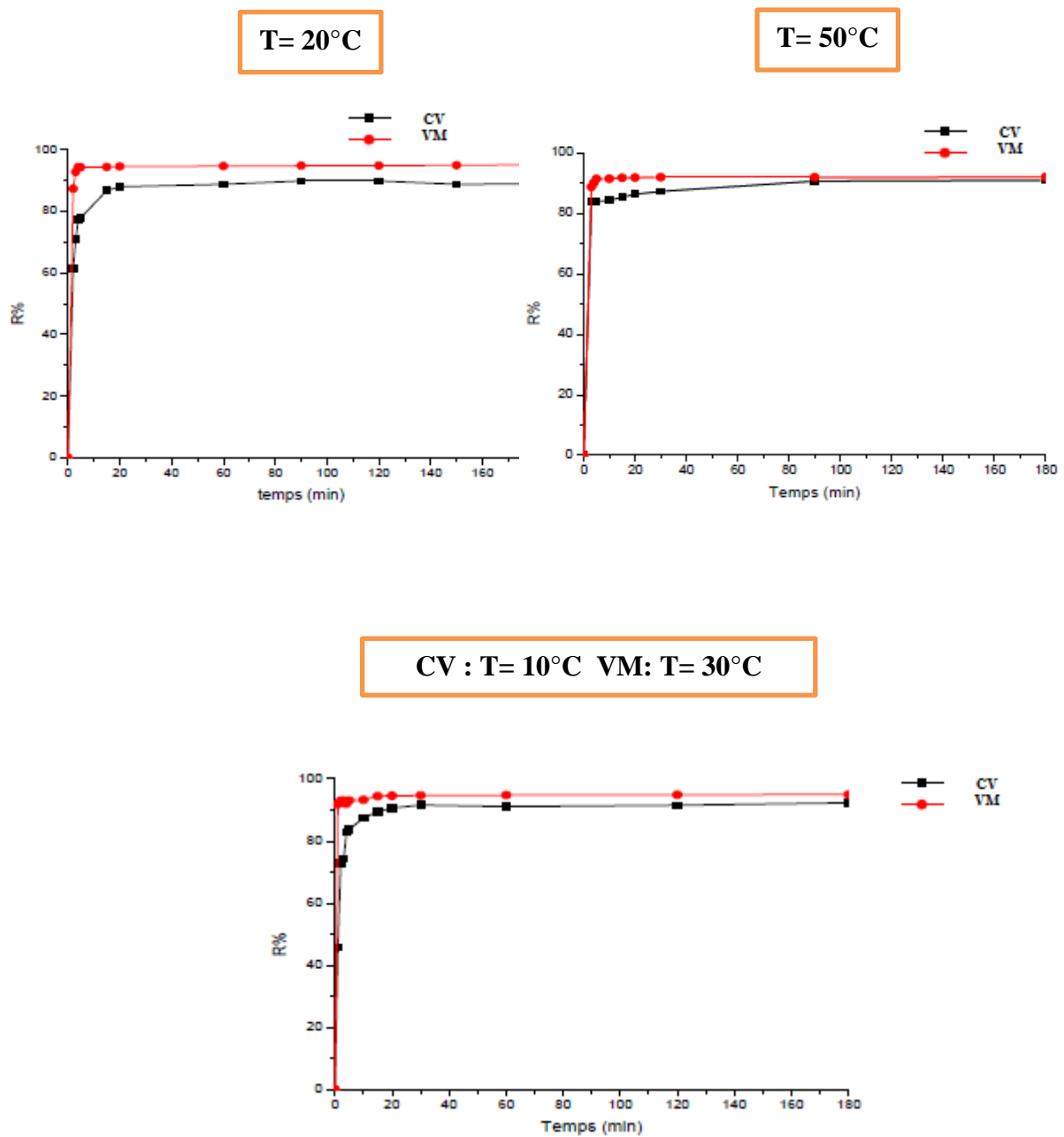


Figure IV.18: La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 10 ppm, à des températures variables.

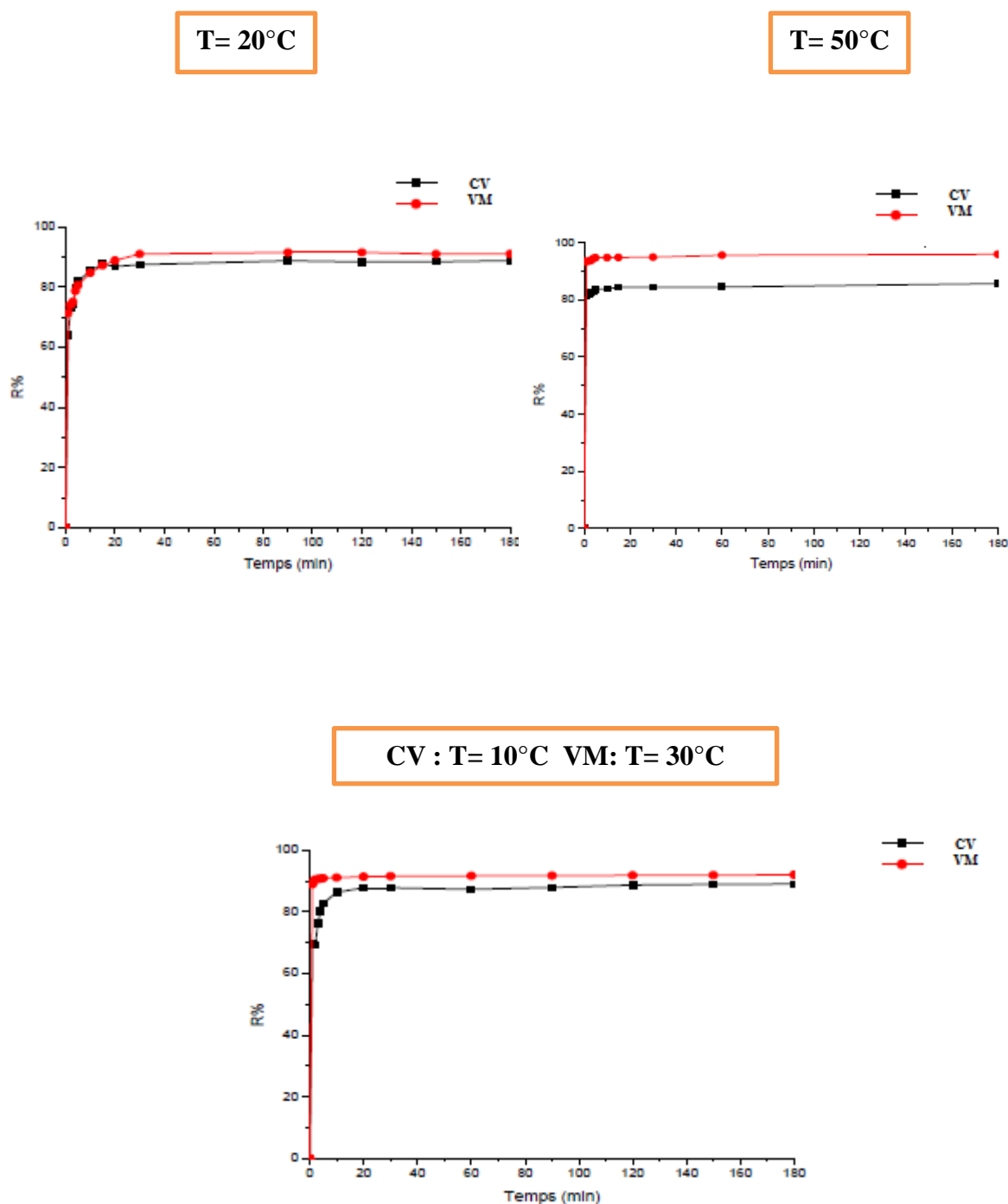


Figure IV.19: La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 20 ppm, à des températures variables.

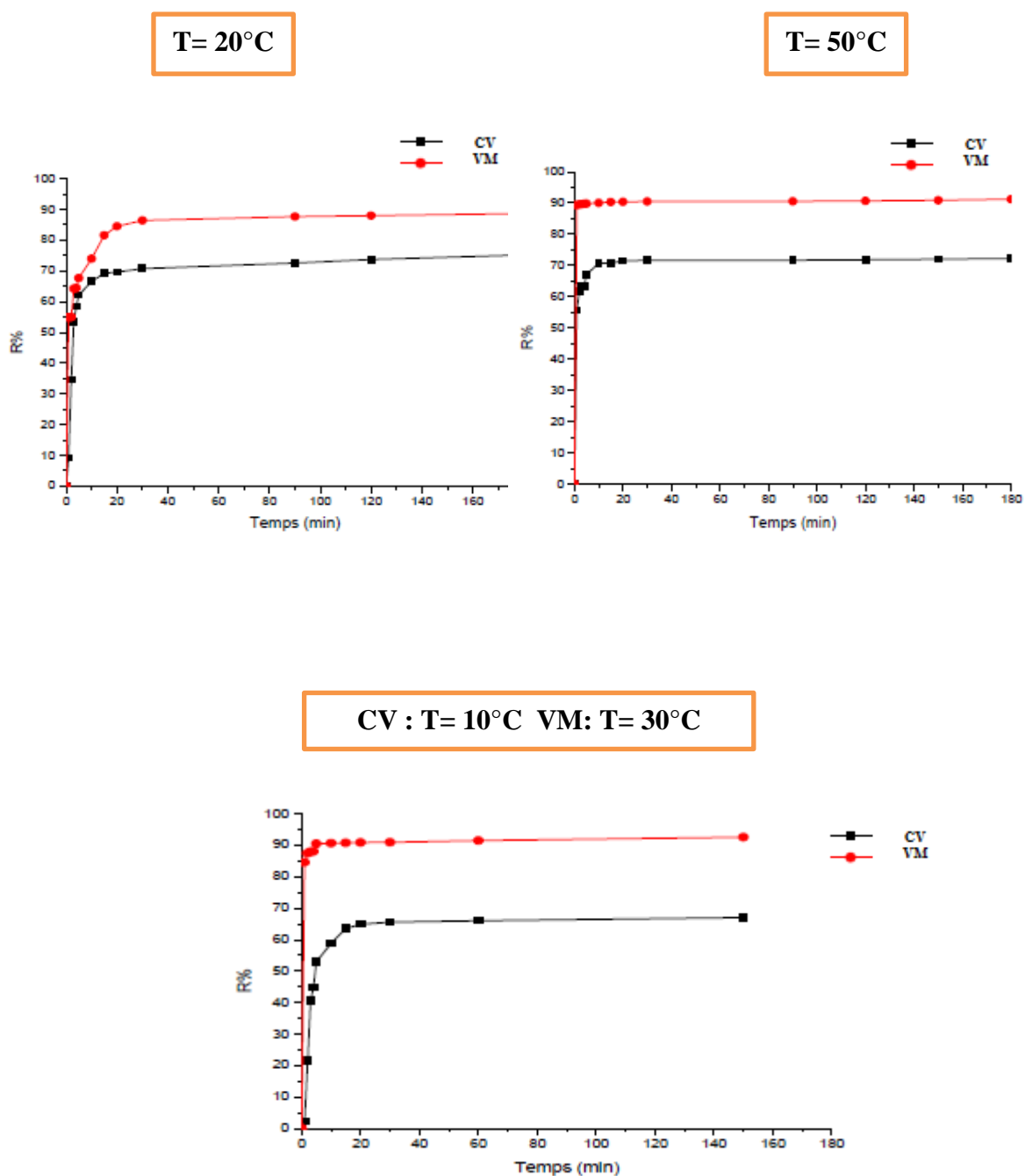


Figure IV.20: La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 40 ppm, à des températures variables.

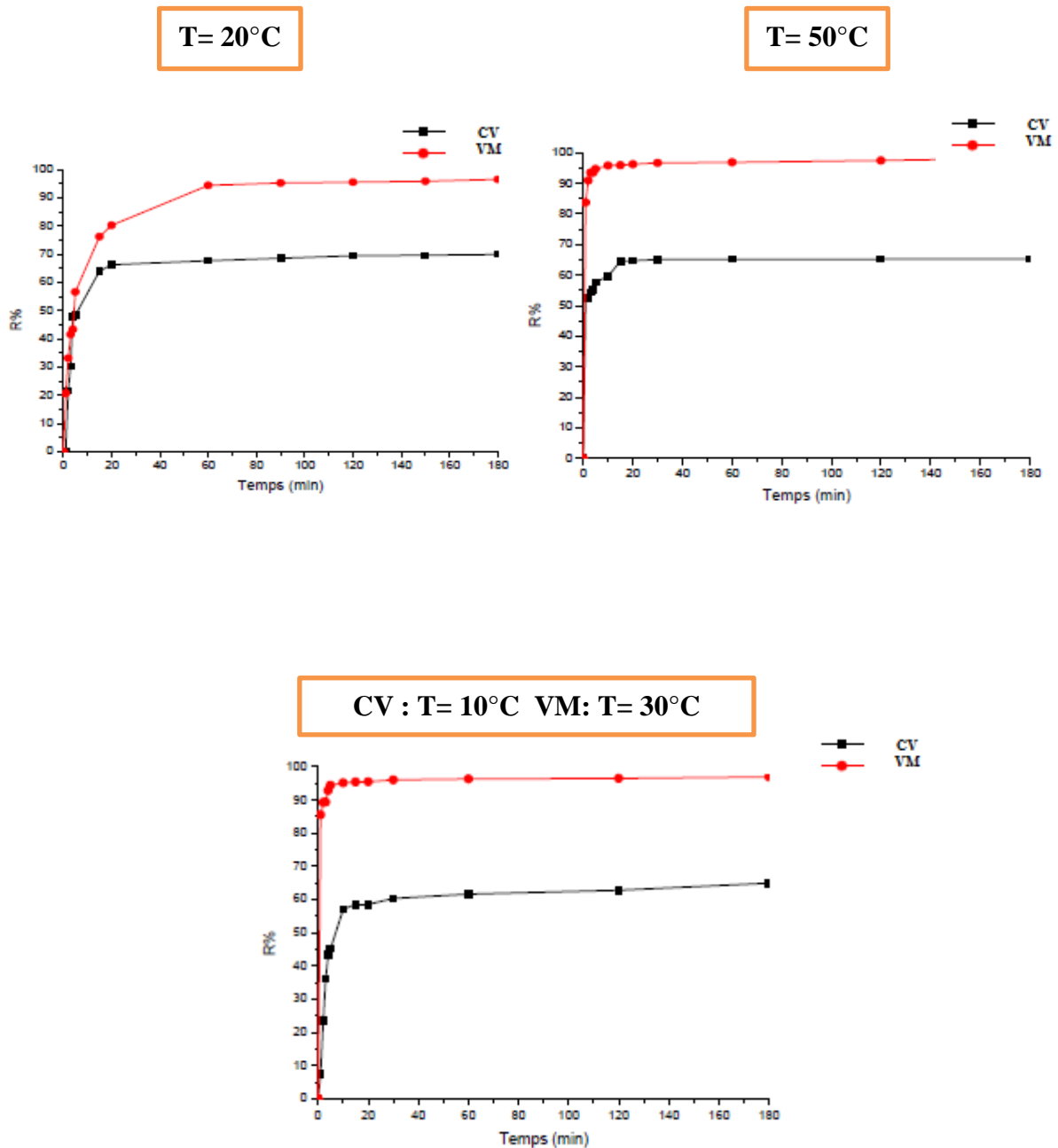


Figure IV.21: La cinétique d’adsorption des deux colorants en solution à 60 ppm, à des températures variables

Nous remarquons que quel que soit la concentration, le rendement d’adsorption augmente avec le temps ($t < t_{eq}$). A l’équilibre, le rendement atteint le maximum, puis devient constant.

- ✓ A une concentration de 2 ppm : le rendement d'élimination du VM atteint presque les 98% a des différentes températures. En revanche le CV, le rendement d'élimination varie entre 77,20% jusqu'à 98%
- ✓ A une concentration de 5 ppm : le rendement d'élimination du CV et mieux que le VM.
- ✓ Concernant la concentration de 10 ppm : le rendement d'élimination du VM et toujours mieux que le CV.
- ✓ En ce qui concerne la valeur du 20 ppm : le rendement d'élimination du VM et du CV atteint les meilleures valeurs à un temps d'équilibre 10 min et 60 min.
- ✓ A des concentrations supérieures à 20 ppm (40 et 60 ppm) : le rendement d'élimination du VM et a l'entourage de 95% avec une variation du temps de contacts entre 10min et 40 min par contre le rendement d'élimination du CV diminue a des valeurs de 60% -70%

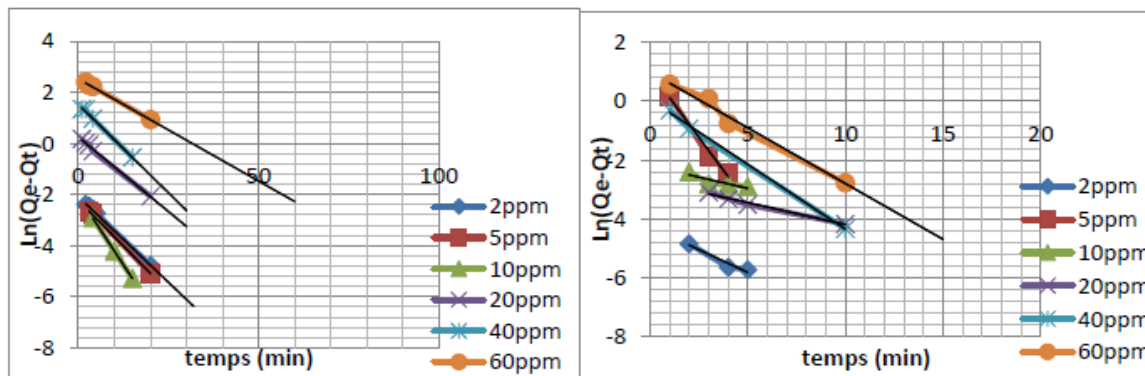
On conclue que les meilleurs rendements sont obtenus dans le cas du VM. La plupart de ces cinétiques sont rapides.

IV.6. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Afin de déterminer l'ordre de la cinétique de rétention des deux colorants et les constantes de vitesse de l'adsorption sur la plante X , nous avons adopté deux modèles de cinétique :

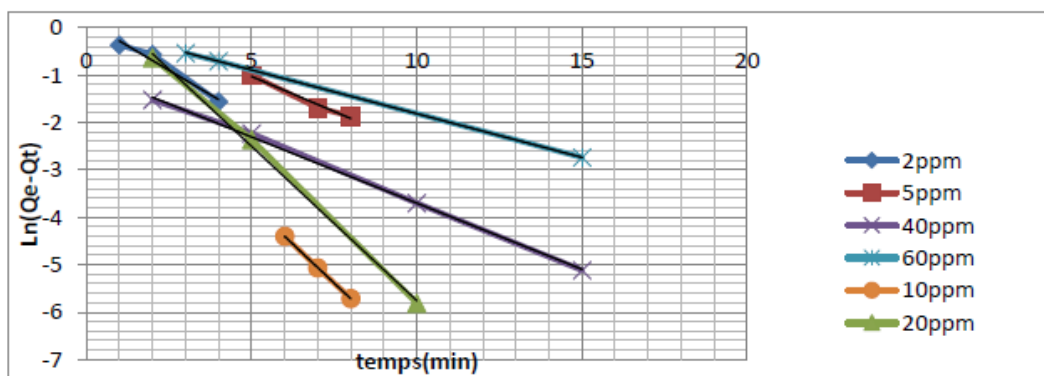
IV.6.1. Le modèle pseudo premier ordre

Les résultats obtenus en appliquant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont représentés dans le tableau IV.1. Ce modèle repose sur le tracé de la droite $\ln (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps (figures IV.22 et IV.23).



T=20°C

T=30°C



T=50°

Figure IV.22: Cinétiques de l'adsorption du VM par le modèle pseudo premier ordre sur la plante X à 20,30, 50°C

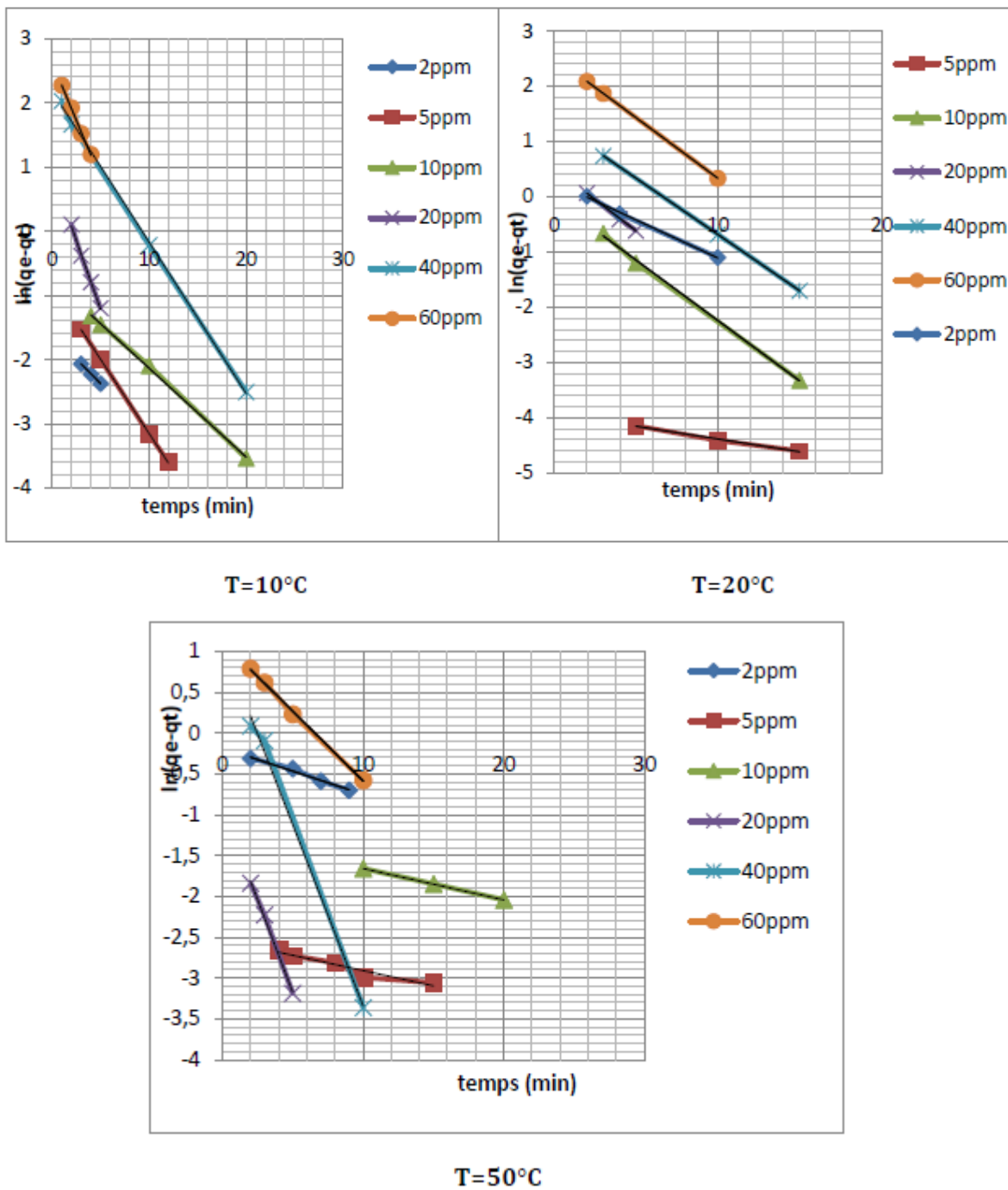


Figure IV.23: Cinétiques de l'adsorption du CV par le modèle pseudo premier ordre sur la plante X à 10,20, 50°C

IV.6.2. Le modèle pseudo second ordre

La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e (mg/g) et la constante du pseudo-second ordre K_2 (g/mg.min) peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite t/Q_t en fonction de t . Les résultats obtenus sont représentés sur les figures IV.24 et IV.25 et le tableau IV.1.

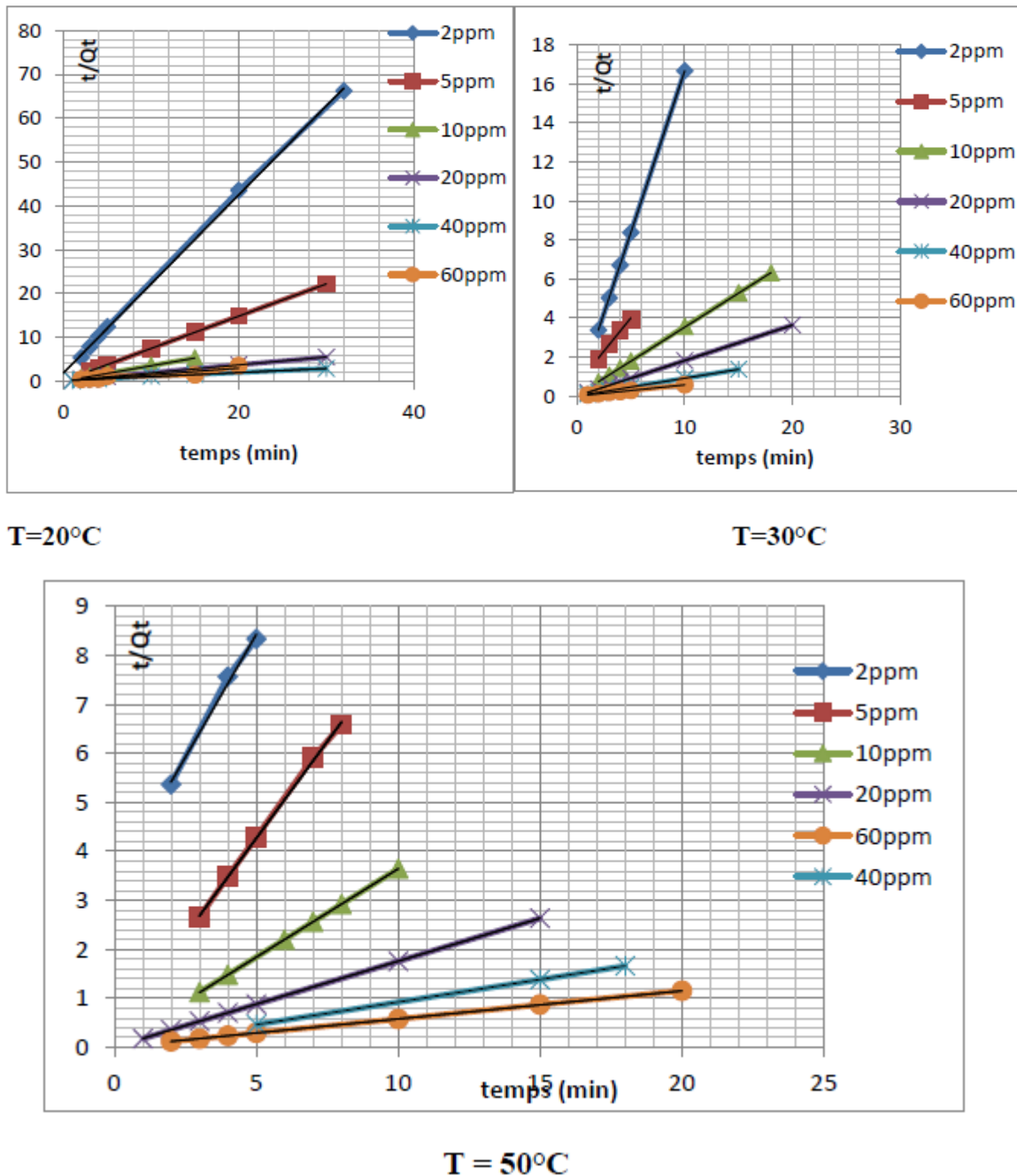


Figure IV.24: Cinétiques de l'adsorption du VM par le modèle pseudo second ordre sur la plante X à 20,30, 50°C

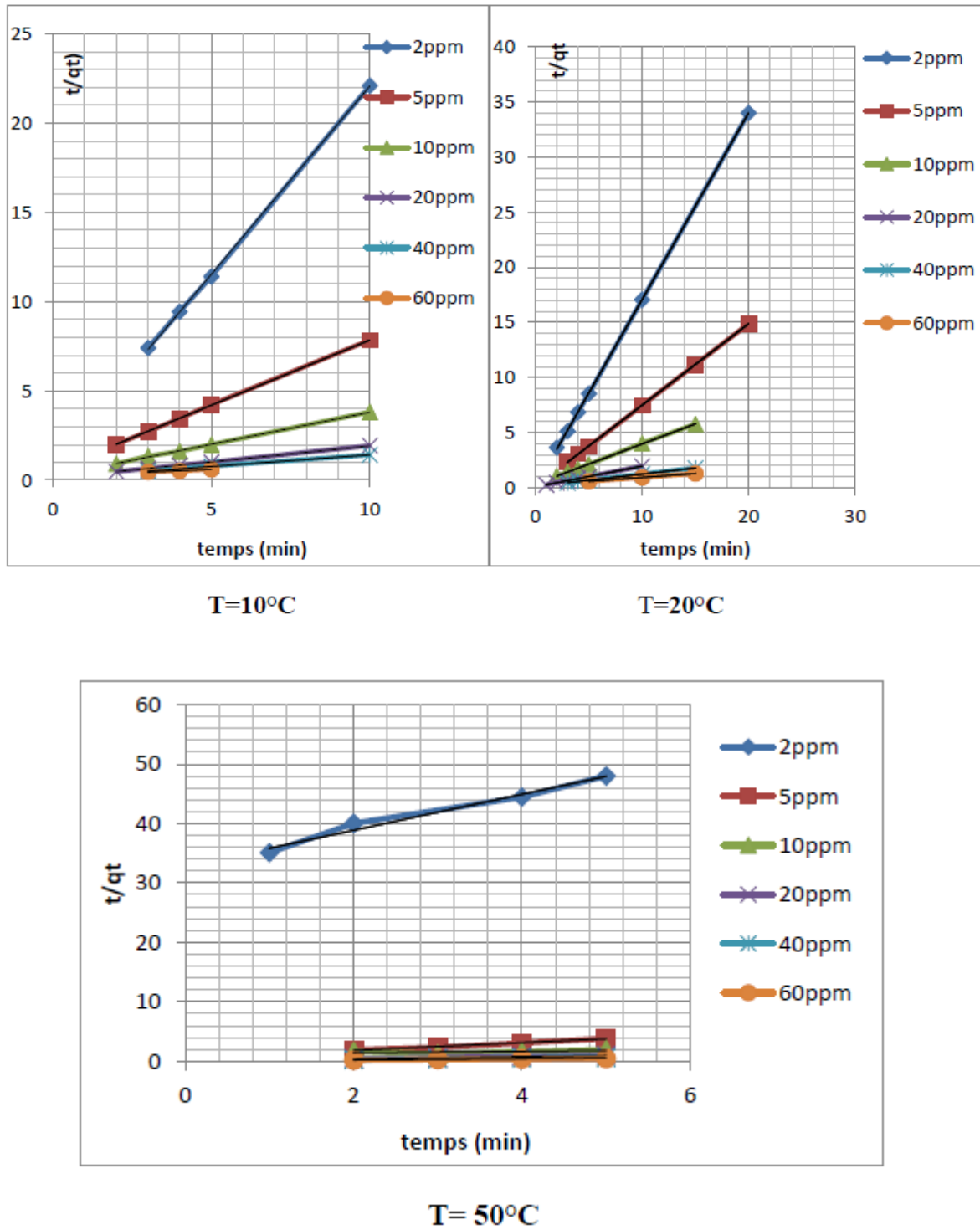


Figure IV.25: Cinétiques de l'adsorption du CV par le modèle pseudo second ordre sur la plante X à 10,20, 50°C

Tableau IV.1 : Les différents paramètres obtenus par les deux modèles cinétiques.

		À 10°C						
Colorants	C ₀ (mg /l)	Q _{e,exp} (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo Second ordre		
			Q _{e,af} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _{e,af} (mg/g)	K ₂ (g/min.mg)	R ²
CV	2	0.53	0.20	0.154	0.999	0.47	4,504	0.999
	5	1.31	0.43	0.231	0.999	1.37	0.972	0.999
	10	2.74	0.47	0.138	0.999	2.78	0.613	0.998
	20	5.37	2.57	0.432	0.998	5.52	0.303	0.996
	40	7.86	8.91	0.236	0.999	7.75	0.133	0.999
	60	11.08	14.02	0.364	0.998	12.65	0.029	0.976
VM	À 30°C							
	2	0.6	0.01	0.306	0.942	0.602	47,47	1
	5	1.29	2.73	0.893	0.984	1.47	0,774	0.994
	10	2.85	0.11	0.151	0.774	2.85	3,497	0.999
	20	5.48	0.06	0.147	0.987	5.49	6,605	1
	40	10.89	1.05	0.438	0.998	10.98	1,034	1
60	17.17	2.68	0.377	0.377	17.54	0.36	0.999	

		À 20°C					A 50°C						
CV	$Q_{e,exp}(mg/g)$	Pseudo premier ordre			Pseudo Seco ordre		$Q_{e,exp}(mg/g)$	Pseudo premier ordre			Pseudo Second ordre		
		$Q_{e,cal}(mg/g)$	$K_1 (min^{-1})$	R^2	$Q_{e,cal}(mg/g)$	$K_2 (min^{-1}g/mg)$		$Q_{e,cal}(mg/g)$	$K_1 (min^{-1})$	R^2	$Q_{e,cal}(mg/g)$	$K_2 (g/min.mg)$	R^2
	0,59	1.30	0.137	0.998	0,59	33,7	0.60	0,83	0.057	0.986	0.33	0,279	0.977
	1,35	0,01	0.045	0.990	1,35	4,92	1.36	0.08	0.037	0.946	1.51	0.909	0.987
	2,65	0,95	0.218	0.998	2,74	0,41	2.72	0.27	0.038	0.990	2.85	0.109	0.998
	5,24	1,68	0.227	0.999	5,37	0,39	5.06	0.40	0.454	0.997	5.10	2,403	0.999
	8.49	3.86	0,203	1	8.92	0.10	8.51	3.00	0.444	0.995	8.47	0,376	0.995
	11,93	12.52	0,219	1	13.88	0.02	11.63	3.05	0.170	0.998	11.11	0.245	0.998
		À 20°C					À 50°C						
VM	0.46	0.12	0.134	0.999	0.49	2,13	0.6	1.14	0.412	0.968	0.99	0,084	0.993
	1.35	0.109	0.144	0.999	1.35	4,49	1.36	1.55	0.295	0.980	1.26	1.26	0.999
	2.83	0.12	0.215	0.999	2.84	4,10	2.74	0,63	0.657	0.999	2.77	2,77	1
	5.45	1.28	0.116	0.996	5.55	0,30	5.69	2,12	0.651	0.997	5.71	5,71	1
	10.37	4.61	0.138	0.996	10.75	0.06	10.84	0.40	0.279	0.998	10.86	10,86	0.999
	16.98	12.55	0.08	0.998	16.89	0.45	17.32	1.02	0.184	1	17.54	17,54	1

D'après les résultats obtenus, on peut dire que le modèle du pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la vitesse de l'adsorption des deux colorants par la plante X. Ce modèle donne des bons coefficients de corrélation R^2 proche ou égal à 1, en plus les valeurs de la capacité d'adsorption calculées graphiquement ($Q_{e,calc}$) sont très proches à celles déterminées expérimentalement ($Q_{e,exp}$).

IV.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption.

Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich nous ont permis de calculer la capacité maximale ainsi que les paramètres d'adsorption.

Après analyse et détermination des concentrations résiduelles, nous avons suivi, d'une part l'évolution de $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ selon le modèle de Langmuir, l'évolution de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ selon le modèle de Freundlich. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures IV.26 et IV.29. Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de ce processus d'adsorption nous ont permis de déterminer les paramètres d'équilibre et les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich. Les résultats ainsi trouvés sont représentés dans le tableau IV.2

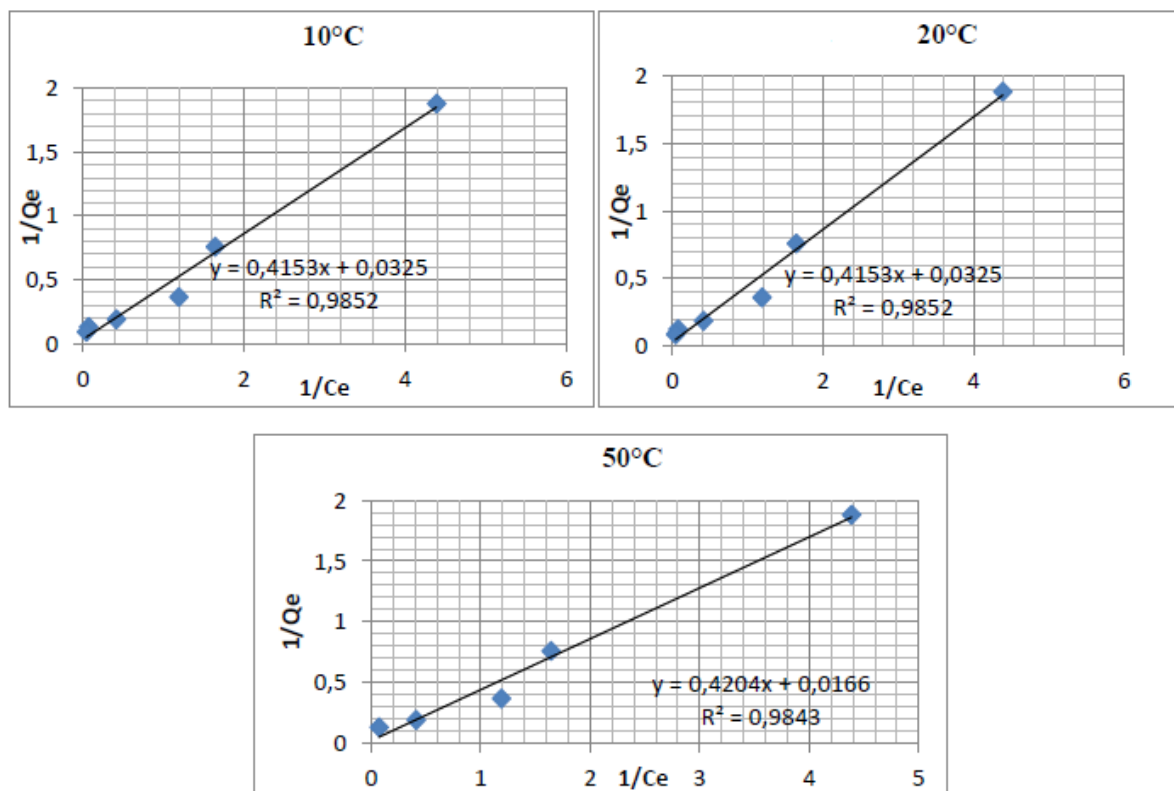


Figure IV.26 : Modélisation des isothermes d'adsorption du CV sur la plante X selon le modèle de Langmuir.

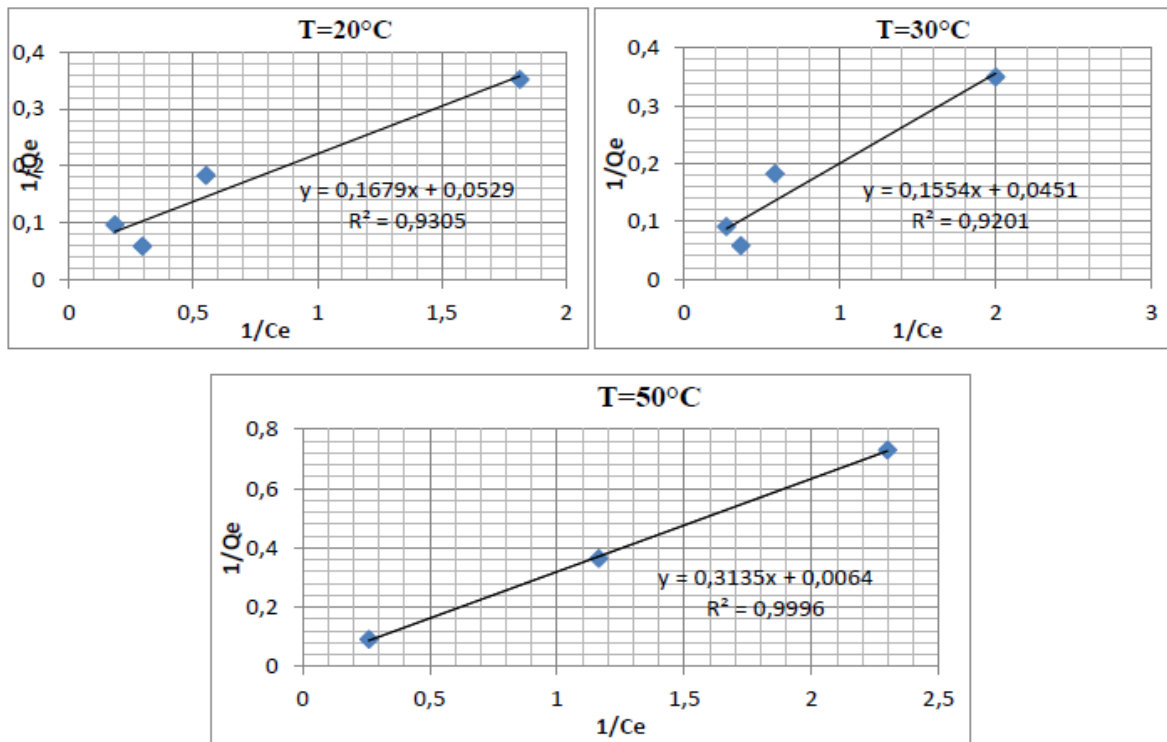


Figure IV.27: Modélisation des isothermes d'adsorption du VM sur la plante X selon le modèle de Langmuir.

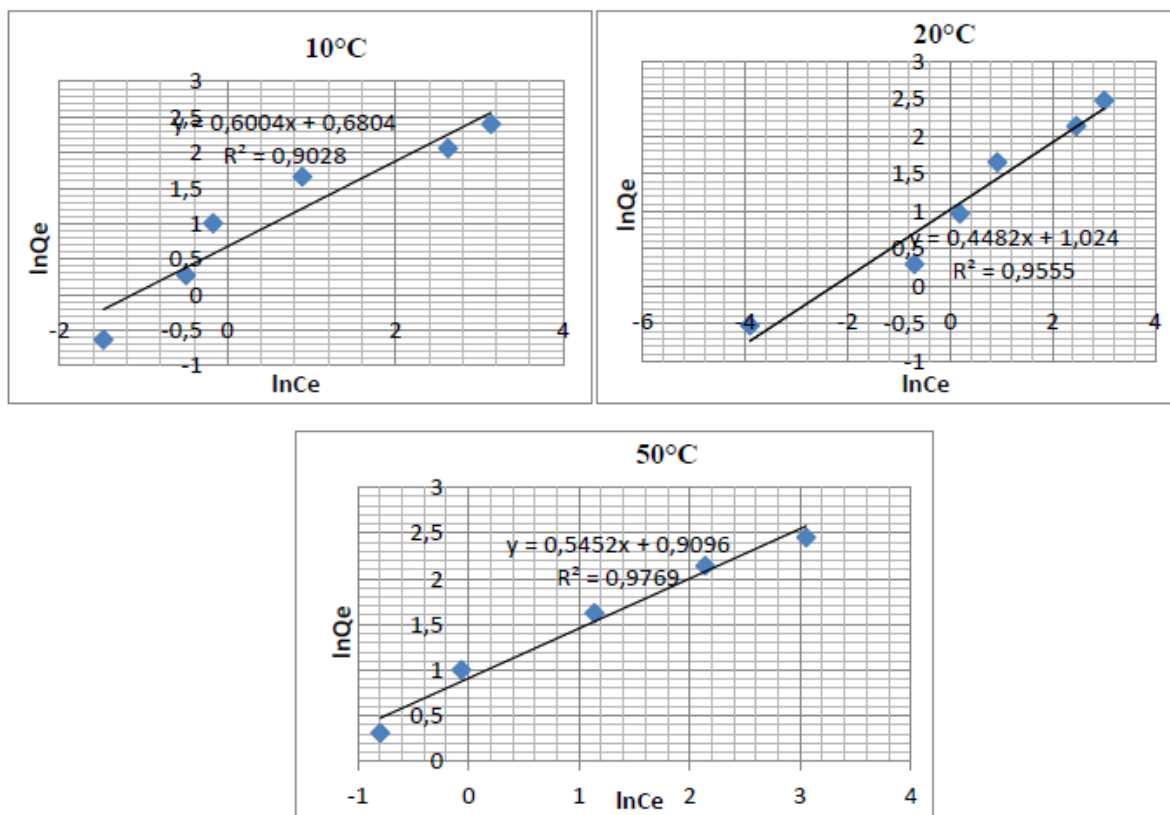


Figure IV.28 : Modélisation des isothermes d'adsorption du CV sur la plante X selon le modèle de Freundlich.

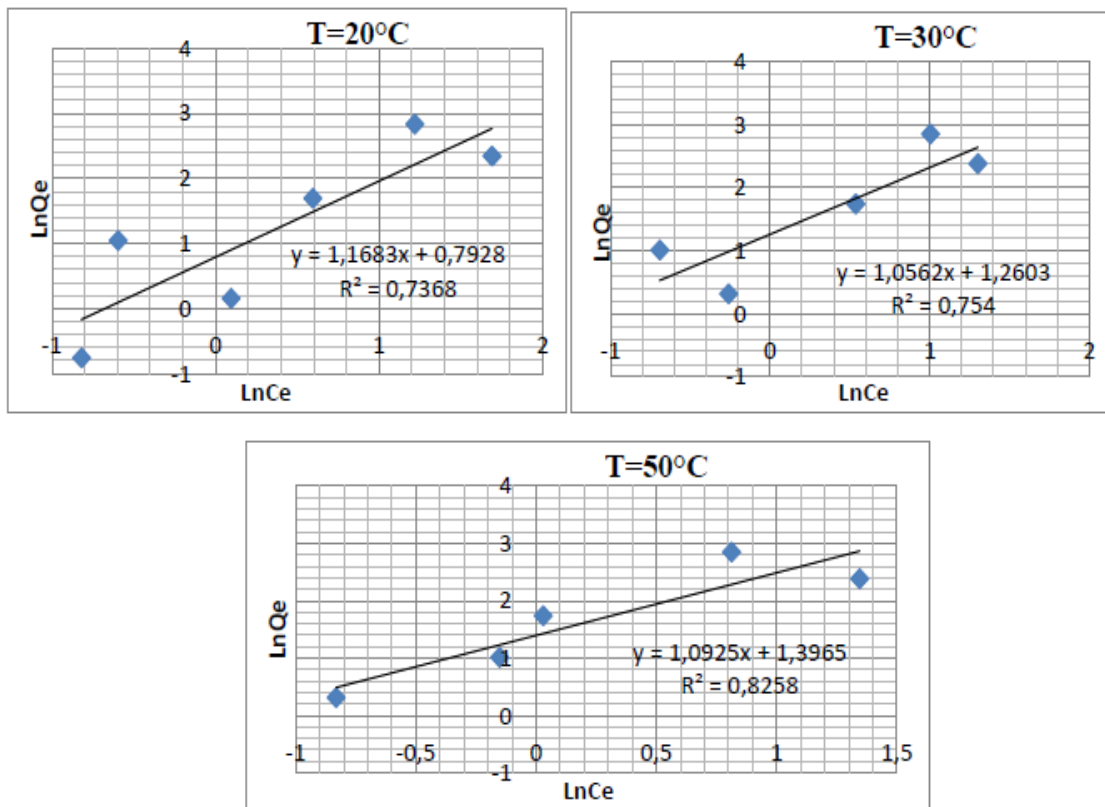


Figure IV.29 : Modélisation des isothermes d'adsorption du VM sur la plante X selon le modèle de Freundlich.

D'après les coefficients de corrélations R^2 présentés dans le tableau IV.2, nous déduisons que les deux modèles de Langmuir et Freundlich sont adéquats pour une bonne description des isothermes d'adsorption du CV sur la plante X. Le modèle de Langmuir est bien adapté dans le cas de l'adsorption du VM sur la plante X.

Tableau IV.2 : Principaux paramètres caractérisant les deux modèles d'adsorption des deux colorants CV et VM sur la plante X.

CV	Langmuir	Q_{max} (mg/g)	K (l/mg)	R²
	10° C	31,25	0,0771	0,985
	20°C	3,6496	9,7858	0,865
	50°C	11,9047	0,2926	0,995
	Freundlich	n	K_F	R²
	10°C	1,6666	1,9738	0,902
	20°C	2,2321	2,7843	0,955
	50°C	1,8348	2,4818	0,976
VM	Langmuir	Q_{max} (mg/g)	K (l/mg)	R²
	20°C	19,23	0,31	0,930
	30°C	22,22	0,29	0,920
	50°C	166,66	0,02	0,999
	Freundlich	n	K_F	R²
	20°C	0,86	2,21	0,736
	30°C	0,95	3,52	0,754
	50°C	0,92	4,03	0,825

IV.8. Adsorption simultanée des deux colorants

Nous avons effectué une adsorption simultanée des deux colorants à 20°C pendant 03 heures. Les volumes pris des deux colorants en solution (20 mg/l) sont égaux. La masse de l'adsorbant est de 0.4 g. La vitesse d'agitation prise est de 800 tr/min. les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.30.

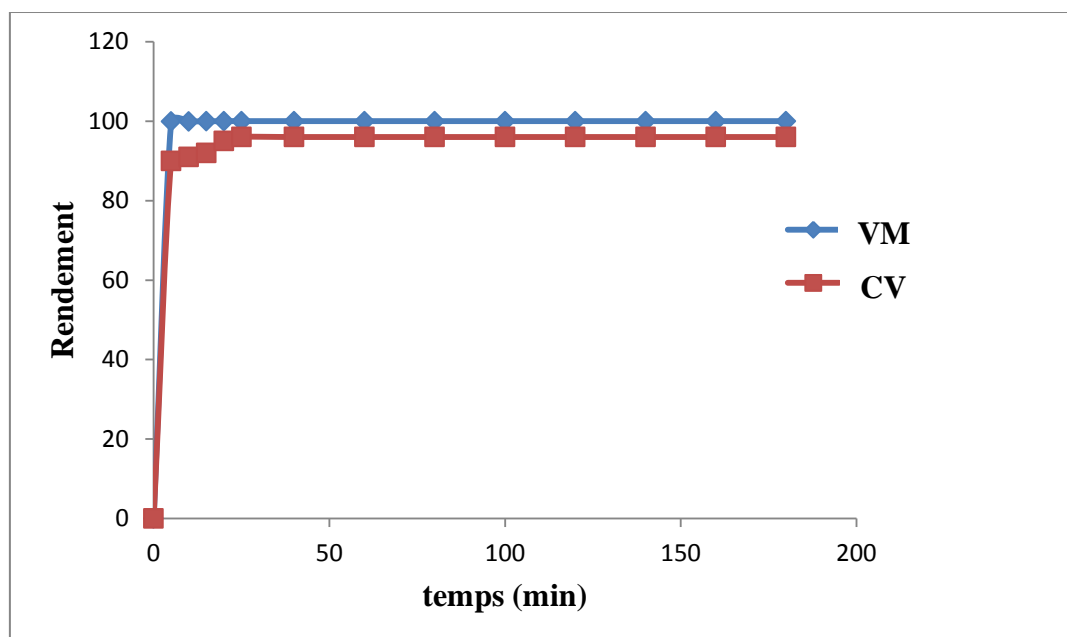


Figure IV.30 : Variation des rendements d'adsorption en fonction du temps au cours de l'adsorption simultanée

D'après ces résultats, nous remarquons que le VM est mieux adsorbé que le CV.

Le VM possède une cinétique rapide (temps d'équilibre = 5 min) et un rendement d'élimination de 100%, par contre le CV possède une cinétique moyenne (temps d'équilibre = 25 min) et un rendement d'élimination de 96.95%

IV.9. Conclusion

D'après les résultats d'optimisation des paramètres affectants l'adsorption du CV et le VM sur la plante X on peut conclure que :

la masse optimale de l'adsorbant 0.4g qui donne un rendement d'adsorption du colorant CV de 92.95 %, et pour le VM donne un rendement de 98.72%

L'élimination du VM a donné des rendements supérieurs à 92%, la capacité d'élimination la plus élevée (97.79%) a eu lieu pour une valeur de vitesse égale à 1000 tr/min. Pour le CV, le rendement d'élimination est compris entre 72 et 80.48%, la capacité d'élimination la plus élevée a eu lieu pour une valeur de vitesse égale à 700 tr/min.

L'adsorption du VM sur la plante X est un processus rapide, puisque on obtient un temps d'équilibre de 10 min. Au-delà, le rendement d'adsorption reste pratiquement constant, Pour le CV, le temps d'équilibre est constaté aux alentours de 60 mn, l'adsorption du CV est influencée en milieu acide (pH=3, R= 91.41%), l'adsorption de VM est favorisée à PH

basique (pH=8 un rendement de R=98.43%), l'adsorption s'est améliorée par une augmentation de la température jusqu'à 30°C pour le VM et 20°C pour le CV.

L'isotherme d'adsorption obtenue lors de l'adsorption des colorants étudiés sur la plante X correspond à une isotherme de type I.

L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle de pseudo second ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption des deux colorants sur la plante X.

Conclusion
Générale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude consiste à l'utilisation d'un matériau adsorbant issu de la plante naturelle X ayant une capacité de rétention importante, très disponible et peu coûteux. Cette dernière sera utilisée pour éliminer deux colorants en solutions aqueuses par adsorption.

Pour tester la performance de ce matériau, plusieurs essais d'adsorption de ces colorants ont été réalisés en prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires.

- ✓ Le taux de réduction du CV et du VM peut atteindre le maximum pour une dose d'adsorbant de 0.4 g.
- ✓ Pour une valeur de vitesse optimale égale à 700 tr/min, et 1000tr/min un maximum d'adsorption est atteint pour le CV et le VM respectivement.
- ✓ La cinétique d'adsorption atteint son équilibre pendant 60 min et 10 min d'agitation pour CV et VM respectivement.
- ✓ Le pourcentage de décoloration est influencé par la variation du pH : il peut atteindre : 91.41% à pH égal à 3 pour le CV et 98.43% à pH=8 pour le VM.
- ✓ Pour le CV, nous avons obtenu trois meilleures températures 10, 20 et 50°C, et pour le VM 20, 30 et 50°C, ce sont les températures qui ont donné les meilleurs rendements.
- ✓ Le modèle cinétique du pseudo second ordre s'applique bien dans le cas des systèmes Adsorbant/adsorbât étudiés.
- ✓ La modélisation des isothermes d'adsorption obtenue par la plante X concorde bien avec les modèles de Langmuir et de Freundlich dans le cas de l'adsorption du CV. Le modèle de Langmuir décrit mieux ce phénomène pour l'adsorption du VM sur ce le biomatériau.
- ✓ Le biomatériau étudié (la plante X) ayant des capacités d'adsorption intéressantes, avec Les colorants basiques.
- ✓ Un mélange effectué pour les deux colorants donne des résultats inattendue dans lequel il augmente le rendement d'élimination et démunie le temps de contacte.

Résumé

La pollution des eaux des rejets industriels est un sérieux problème dans plusieurs pays. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption. La présente étude consiste à étudier l'élimination des deux colorants (le Cristal Violé et le Vert Malachite) par un adsorbant naturel (la plante X). Le biosorbant a été préalablement caractérisé par diffraction des rayons X (DRX) et Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF). Les essais d'adsorption nous ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres liés au milieu et à l'adsorbant. Pour le CV (une quantité de 0.4 g de la plante X, un pH de 3, les températures 10, 20, 50°C et une vitesse d'agitation de 700 tr/min) donne les meilleurs rendements ainsi Pour le VM a des conditions optimale de (0.4 g de la plante X, pH de 8, les températures 20,30, et 50°C et une vitesse d'agitation de 1000 tr/min). L'ensemble des résultats obtenus montre que la cinétique d'adsorption des colorants sur le matériau est bien décrite par le modèle du second ordre. Les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle mathématique de Langmuir et Freundlich.

Mots clés : Cristal Violé - Vert malachite - adsorption – plante naturelle

Abstract

Water pollution from industrial discharges is a serious problem in several countries. To reduce the harmful effects of these pollutants, several water treatment processes are implemented, in particular, the adsorption technique. The present study consists in studying the elimination of two dyes (Purple Crystal and Malachite Green) by a natural adsorbent (plant X). The adsorbent was previously characterized by X-ray diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (IR-TF). Adsorption tests have shown that the adsorption capacity is influenced by various parameters related to the medium and the adsorbent. For the CV (an amount of 0.4 g of the plant X, a pH of 3, temperatures 10, 20, 50°C and a stirring speed of 700 rpm) gives the best yields thus For the VM has optimal conditions of (0.4 g plant X, pH 8, temperatures 20.30, and 50°C, and a stirring speed of 1000 rpm). All the results obtained show that the kinetics of dye adsorption on the material is well described by the second order model. The adsorption isotherms of the adsorbent/adsorbate systems studied are described satisfactorily by the mathematical model of Langmuir and Freundlich.

Keywords: Purple Crystal - Malachite green - adsorption – natural plant

ملخص

عُدّ تلوث مياه الصرف الصناعي مشكلة خطيرة في عدة بلدان. ومن أجل تقليل التأثيرات الضارة لهذه الملوثات، يُنفذ عدة عمليات لمعالجة المياه، ومنها تقنية الامتزاز بشكل خاص. تهدف هذه الدراسة الحالية إلى دراسة إزالة صبغين (الكريستال فيوليت والفيرت مالاكيت) باستخدام مادة امتزاز طبيعية (النبات س). تم توصيف الممتز مسبقاً باستخدام تفتيت الأشعة السينية (DRX) وطيف الأشعة تحت الحمراء بالتحويل الفورييه (IR-TF). أظهرت التجارب على الامتزاز أن قدرة الامتزاز تتأثر بمختلف العوامل المتعلقة بالوسط وبالممتز. للكريستال فيوليت، أفضل النتائج حصلنا عليها باستخدام (كمية 0.4 جرام من النبات س، و الاس الهيدروجيني يساوي 3، ودرجات حرارة 10 و 20 و 50 درجة مئوية، وسرعة تحريك 700 دورة في الدقيقة، بينما كانت الظروف المثلى للفيرت مالاكيت باستخدام (كمية 0.4 جرام من النبات س ، والاس الهيدروجيني يساوي 8، ودرجات حرارة 20 و 30 و 50 درجة مئوية، وسرعة تحريك 1000 دورة في الدقيقة. أظهرت جميع النتائج المحصلة أن سيناتيك الامتزاز للأصبغة على المادة تم وصفها بشكل جيد من قبل النموذج من الدرجة الثانية. ووصفت إيزوثيرمات الامتزاز للأنظمة المادة الممتز/الممتزة بشكل مرضٍ بواسطة النموذج الرياضي لانجمير وفروندليتش

الكلمات الرئيسية: الكريستال فيوليت - الفيرت مالاكيت - الامتزاز - النبات س