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 :

Hichem Nassar

Djamel Lazri

Caractérisation et évaluation des performances adsorbantes des enveloppes et soies de maïs pour l'élimination du vert de malachite : approche expérimentale et modélisation moléculaire (DFT)

Soutenu le : 07/07/2026

Devant le jury :

Présidente	Souhaila. Ouialia	M.C.B	Université 20 août 55-skikda
Examinatrice	Imen.Bouchereb	M.C.B	Université 20 août 55-skikda
Rapporteur	Hosna. Bouhali	M.C.B	Université 20 août 55-skikda
Co-encadrant	Noura .Naili	M.C.A	Université 20 août 55-skikda
Co-encadrant	Khaoula.Settara	Dr	centre de recherche CDTA -Alger

Année Universitaire : 2025 / 2026

Remerciements

Tout d'abord, nous voudrons exprimer notre plus profonde gratitude à Allah pour nous avoir accordé la force, la persévérance et les connaissances nécessaires pour entreprendre et mener à bien ce 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.

Nous tenons à remercier notre promotrice, Dr. BOUHALI Hosna, pour ses conseils, soutien et encouragement tout au long de ce travail.

Merci à Dr.Souhaila. Ouialia maitre de Conférences à l'Université 20 Aout 1955 Skikda, nous donnant l'honneur de présider le jury pour ce travail.

Nous voudrons également adresser nos sincères remerciements à Dr.Imen.Bouchereb maitre de Conférences à l'Université 20 Aout 1955 Skikda, d'avoir accepté d'être membre de jury et d'avoir fait honneur d'examiner notre travail.

Nous tenons à remercier le Dr. Noura.Naili pour son aide dans l'étude de modélisation pour notre travail de recherche.

Nous tenons à remercier aussi le Dr.Khaoula.Sattara.pour son aide dans les caractérisations nos échantillons dans le centre de recherche CDTA

Enfin et surtout, nous tenons à exprimer nos sincère reconnaissance à nos famille, amis et proches pour leurs encouragements constants et leur soutien.



Dédicace

À mes parents,

Pour leur soutien et leurs encouragements indéfectibles tout au long de ce voyage.

Merci pour votre amour sans fin, votre patience et votre confiance en moi.

À mes sœurs : Hassina, Khadidja et Meriem.

Pour leur soutien, leur amour et leurs encouragements constants.

À mes frères : Rachid, Ahmed, et Charaf Eddine, La source de ma force.

Je suis vraiment reconnaissant pour votre soutien et votre présence dans ma vie.

À mes amis :

Merci pour les merveilleux moments que nous avons partagés.

J’apprécie profondément votre aide, votre soutien, vos encouragements et votre motivation.

Hichem

Dédicace

À ma chère mère,

qui m’a donné la vie, source de mon inspiration, de ma force et de ma

persévérance. Que Dieu lui fasse miséricorde.

À mon cher père,

modèle de courage et de dévouement, qui s’est sacrifié pour notre réussite. Que

Dieu lui fasse miséricorde.

À ma très chère épouse,

pour son aide précieuse, son soutien constant et ses encouragements.

À mes enfants, Alla Errahmane et Mohamed Amine.

À mes sœurs et à mes frères.

Djamel

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau	Titer	page
I.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	08
I.2	Les colorants selon leur classification chimique et tinctoriale	09
I.3	Principaux procédés de traitement des eaux polluées	11
I.4	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	15
II.1	Structure Morphologique de Zea mays	32
II.2	Comparaison avec autres céréales	33
II.3	Classification Botanique de Zea Mays.	34
II.4	Appareil Reproducteur et Monoécie.	36
II.5	Profil macro-nutritionnel moyen du grain de maïs	37
II.6	Fractionnement lignocellulosique des sous-produits de Zea mays (% m/m).	37
II.7	Composition chimique comparative (en % de la matière sèche)	39
II.8	Comparaison entre Spathes et Soies	40
III.1	Propriétés Physico-Chimiques du vert de malachite	63
III.2	Les conditions opératoires du processus d'adsorption pour le VM	66
IV.1	Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du (VM) sur les sois de maïs	82
IV.2	Paramètres obtenus pour les deux modèles cinétiques étudié	83
IV.3	Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption du VM par les biochars soies et enveloppes de maïs	88
IV.4	Paramètres thermodynamiques d'adsorption de VM sur biochars soies et enveloppes de maïs	90
IV.5	Indices de Fukui (f^-, f^+, f^0) et descripteur dual condensé (CDD) des atomes les plus réactifs du Vert de Malachite (PM6)	93
IV.6	Descripteurs quantiques globaux (en eV) et fraction d'électrons transférés ΔN du VM et des fragments représentatifs des adsorbants (PM6, milieu aqueux).	94
IV.7	Énergies d'interaction VM–fragment (PM6, milieu aqueux) et nature de l'interaction dominante.	96

IV.8	Interactions intermoléculaires et distances caractéristiques (Å) dans les complexes VM–fragment les plus favorables (PM6)/CPCM.	98

Liste des figures

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Phénomène d'adsorption : A est une molécule, S est un site de surface, SA est une molécule adsorbée en surface	13
I.2	adsorption chimique et physique	14
I.3	Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant	16
I.4	Classification de formes d'isothermes par Giles et Col (1974	19
I.5	Classification des isothermes selon Brunauer et Col	21
II.1	Anatomie générale de Zea Mays.	35
II.2	les corn silk (soies) et les corn husks (spathes) sur le maïs Zea mays	38
II.3	Principe de diffraction des rayons X (DRX).	43
II.4	Schéma de principe de diffractomètre	44
II.5	Appareil de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrie	45
II.6	Un spectrophotomètre.	46
II.7	Les corn silk (soies) et les corn husks (spathes) sur le maïs Zea mays..	47
II.8	appareil de l'analyse Thermique (ATD) et (ATG)	48
III.1	protocole de préparation de la biomasse de maï	59
III.2	les etapes de preparation d'un bioadsorbant par calcination	60
III.3	stockage de l'enveloppe à droit : soie de maïs, à gauche	61
III.4	structure chimique du vert de malachite.	62
III.5	la dissolution de vert de malachite	65
III.6	Un schéma explicatif des différentes étapes de la manipulation de VM sur le biosorban	66
IV.1	La longueur d'onde maximale du VM	69
IV.2	: La courbe d'étalonnage de VM	70
IV.3	Diagramme de diffraction des rayons X (XRD) de la poudre de soie de maïs	71
IV.4	Diagramme de diffraction des rayons X (XRD) de la biochar de soie de maïs.	72
IV.5	Spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de la poudre de soie de maïs.	73
IV.6	Micrographies MEB de l'échantillon de soie de maïs.	74
IV.7	Analyse EDS de l'échantillon de soie de maïs.	75
IV.8	Analyse DTA-TGA de l'échantillon de soie de maïs	75
IV.9	Variation de la concentration de la solution en VM en fonction du temps sur les soies et l'enveloppe de maïs	77
IV.10	Variation du pourcentage d'élimination du (VM) en fonction de la masse.	78
IV.11	Effet du pH sur l'adsorption du (VM) sur les soies et l'enveloppes de maïs	80
IV.12	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir	81
IV.13	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich	82
IV.14	Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre pour l'adsorption du (VM) sur le sois de maïs	83
IV.15	Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre pour l'adsorption du (VM) sur le sois de maïs	84

IV.16	Influence du temps de contact sur la quantité adsorbée de VM sur la biochar de l'enveloppe et soies de maïs	85
IV.17	Effet du pH sur l'adsorption du (VM) sur les biochars soies et enveloppes de maïs	86
IV.18	Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Langmuir	87
IV.19	Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Freundlich	88
IV.20	Variation de Ln qe/ ce en fonction de 1/T	90
IV.21	(a) Structure optimisée du VM ; (b) HOMO ; (c) LUMO ; (d) carte MEP	91
IV.22	Cartographie du descripteur dual (CDD) du VM : sites électrophiles (vert) et nucléophiles (bleu)	94
IV.23	Géométries optimisées des complexes MG-fragment et interactions mises en jeu : (a) VM-Glucuronoxylane (coques, biomasse) ; (b) VM-Lutéoline (soies, biomasse) ; (c) VM-Coronène-OH (coques, biochar) ; (d) VM-Coronène-COOH (soies, biochar). Distances en Å ; liaisons hydrogène et empilements π-π en pointillés	97
IV.24	. Énergies d'interaction VM–fragment (PM6, milieu aqueux) : (a) diagramme en barres, (b) représentation en points. Couleurs : soies (biomasse), coques (biomasse), soies (biochar), coques (biochar)	98

Liste des Abréviasion

Liste des abréviations

ATD : Analyses Thermique différentielle

ATG : Analyses thermogravimétrique

CDD: descripteur dual condensé

CPCM : modèle de continuum polarisable de type conducteur

DFT: La théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory)

DRX : Diffraction des rayons X.

EDS: Energy-dispersive x-ray spectroscopoy

HOMO : orbitale occupée la plus haute

IR-TF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

LUMO : l'orbitale vacante la plus basse

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MEP : potentiel électrostatique moléculaire

VM: Vert de malachite.

PLA : acide polylactique

Table des matières

Remerciements
Dédicace
listes des tableaux
liste des figures
Liste des abréviations
Introduction Générale 1

Chapitre I: Dégradation des polluants organiques

I.1. Introduction 5
I.2. pollution de La l'eau 5
I.2.1. Les sources de la pollution 5
I.2.1.1 Pollution Naturelle 5
I.2.1.2. Pollution Anthropique 6
I.2.2. Les types de polluants 6
I.2.2.1. Polluants organiques 6
I.2.2.2. Polluants inorganiques 7
I.2.3. Les principaux polluants des eaux 7
I.2.3.1. Les matières en suspension 7
I.2.3.2. Les polluants métalliques et les polluants chimiques persistants 7
I.2.3.3. Les sels minéraux 7
I.3. Pollution de l'eau par les colorants 7
I.3.1. Définition d'un colorant 8
I.3.2. Classification des colorants 8
I.3.3. Toxicité des colorants 10
I.3.3.1. Leurs impacts environnementaux 10
I.3.3.2. Effet sur la santé humaine 10
I.4. Les procédés de traitement des eaux polluées 11
I.5. Généralité sur L'adsorption 13
I.5.1. Définition de l'adsorption 13

I.5.2. Type d'adsorption 13
I.5.2.1. Adsorption chimique (chimisorption) 13
I.5.2.2. Adsorption physique (physisorption) 14
I.5.3. Description du mécanisme d'adsorption 15
I.5.4.Facteur influençant l'équilibre d'adsorption 16
I.5.5. Choix de l'adsorbant 17
I.5.6. Isothermes d'adsorption 18
I.5.6.1. Classification des isothermes d'adsorption 18
I.5.7. Modélisation des isothermes d'équilibres d'adsorption 22
I.5.7.1. Modèle de Langmuir 22
I.5.7.2. Modèle de Freundlich 23
I.5.7.3. Autre modèle 24
I.5.8. Cinétique d'adsorption 24
I.5.8.1. Modèle de premier ordre 24
I.5.8.2 Modèle de second-ordre 25
I.5.9. Domaines d'application de l'adsorption 25
I.6. Conclusion 26

Chapitre II: Etude botanique, technique de caractérisations et modélisation

II.1. Introduction 31
II.2. Présentation de la plante Zea Mays 31
II.2.1. La famille de Zea Mays 31
II.2.2. Description botanique 33
II.2.3. Composition chimique de Zea Mays 36
II.2.4. Les soies de maïs (Corn silk) et les spathes (Corn husks). 38
II.2.5. Utilisations principales et industrielles 40
II.3. Les techniques de caractérisations 42
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX) 42
II.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) 44
II.3.3. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible 45
II.3.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 46

II.3.5. Analyses Thermique (ATD) et (ATG) 47
II.4.Modélisation moluculaire 49
II.4.1. Introduction 49
II.4.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 49
II.4.3. La méthode semi-empirique PM6 50
II.4.4. Le modèle de solvatation implicite (CPCM) 50
II.4.5. Les descripteurs quantiques de réactivité 50
II.4.6. L'énergie d'interaction et l'approche par fragments 51
II.5. Détails du calcul et méthodologie 51
II.5.1. Logiciels et niveau de calcul 51
II.5.2. Stratégie de modélisation : l'approche par fragments représentatifs 52
II.5.3. Choix des structures moléculaires et justification 52
II.5.3.1. Le colorant : Vert de Malachite (VM^+) 52
II.5.3.2. Fragments de la biomasse — soies de maïs 52
II.5.3.4. Fragments du biochar 53
II.5.4.Construction des complexes et calcul de l'énergie d'interaction 53
II.6.Conclusion 54

Chapitre III: Matériels et Méthodes

III.1. Introduction 59
III.2. Matériels et méthodes 59
III.2.1. Préparation du biosorbant 59
III.2.2. Protocole de synthèse d'un bioadsorbant par calcination: 61
III.2.3. Préparation de l'adsorbat 62
III.3. Description des essais d'adsorption 66
III.4. La cinétique d'adsorption 68
III.5. Conclusion 68

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.1. Introduction 70
IV.2. Résultats d'analyse des colorants étudiés 70
IV.2.1. Le vert de malachite VM 70
IV.3. Caractérisation des biosorbants utilisés 71

IV.3. 1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) 71
IV.3. 2. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge 73
IV.3. 3. Analyse MEB-EDS de la soie de maïs 75
IV.3. 4. Analyse DTA-TGA de la soie de maïs 76
IV.4. Recherche des conditions optimales de l'adsorption de biomasse naturel 77
IV.4.1. Evaluation des performances des soies et enveloppes de maïs 77
IV.4.2. Paramètres affectant l'adsorption du (VM) 79
IV.4.2.1. Effet de la masse des biosorbants 79
IV.4.2.2. Effet du pH initial de la solution du vert de malachite 80
IV.4.3. Modélisation des isothermes d'adsorption 82
IV.4.3. Etude cinétique de l'adsorption du (VM) sur le sois de maïs 83
IV.5. Effet de quelques paramètres influençant sur l'adsorption de biochar 84
IV.5.1. Effet du temps de contact 84
IV.5.2. Influence du pH sur l'adsorption 86
IV.5. 3. Isothermes d'adsorption 87
IV.5. 4. Paramètres thermodynamiques 89
IV.6. Structure optimisée et propriétés électroniques du colorant 91
IV.7. Réactivité locale : indices de Fukui et descripteur dual (CDD) 92
IV.8. Descripteurs globaux de réactivité et transfert de charge (ΔN) 94
IV.9.Énergies d'interaction VM-fragment 95
IV.10. Analyse géométrique des complexes : interactions et distances 98
IV.11. Mécanisme d'adsorption et corrélation avec l'expérience 99
Conclusion générale 101

Introduction Générale

Introduction Générale

L'eau constitue une ressource vitale dont la préservation représente aujourd'hui l'un des plus grands défis environnementaux du XXI^{e} siècle. La croissance démographique, l'industrialisation et l'intensification des activités agricoles génèrent d'importantes quantités de rejets et de déchets dont la gestion est devenue particulièrement préoccupante. Une part de ces rejets aboutit dans les milieux aquatiques sous forme d'effluents chargés en polluants organiques, dégradant la qualité de l'eau et menaçant aussi bien les écosystèmes que la santé humaine. La protection de la ressource en eau passe ainsi par le développement de procédés de dépollution efficaces, économiques et respectueux de l'environnement. **[1]**

Parmi ces polluants, les colorants synthétiques occupent une place de premier plan en raison de leur utilisation massive dans les secteurs textile, papetier, pharmaceutique et aquacole. Leur présence dans les eaux, même à de faibles concentrations, est indésirable car elle réduit la pénétration de la lumière et perturbe l'activité photosynthétique des milieux récepteurs. Le vert de malachite, colorant cationique largement employé pour son fort pouvoir colorant et sa stabilité chimique, en constitue un exemple représentatif. Reconnu pour ses effets toxiques, mutagènes et potentiellement cancérigènes, il se distingue par une grande persistance et une faible biodégradabilité, ce qui rend indispensable son élimination avant le rejet des effluents dans le milieu naturel**. [2]**

Pour faire face à cette pollution, plusieurs procédés de traitement ont été développés, tels que la coagulation-floculation, l'oxydation avancée, la filtration membranaire et les procédés biologiques. Toutefois, ces techniques se heurtent souvent à des limites liées à leur coût élevé, à leur efficacité réduite pour certaines concentrations ou à la formation de sous-produits secondaires. Dans ce contexte, l'adsorption s'impose comme l'une des méthodes les plus prometteuses, grâce à sa simplicité de mise en œuvre, son efficacité et son faible coût opératoire. **[3]**

L'efficacité de l'adsorption demeure cependant étroitement liée à la nature de l'adsorbant utilisé. Dans une démarche d'économie circulaire visant à réduire les impacts environnementaux tout en valorisant des ressources abondantes et renouvelables, les sous-produits agricoles suscitent un intérêt

croissant comme biosorbants à faible coût. À ce titre, le maïs (Zea mays), l'une des céréales les plus cultivées au monde, génère d'importantes quantités de résidus lignocellulosiques – enveloppes (husk),

soies (silk), tiges et rafles – souvent abandonnés dans les champs ou éliminés par brûlage. Riches en cellulose, hémicellulose et lignine, ces résidus possèdent de nombreux groupements fonctionnels capables de fixer divers polluants présents dans les milieux aqueux, ce qui leur confère un fort potentiel comme biosorbants naturels. **[4]**

Les résidus de maïs ont ainsi particulièrement retenu l'attention des chercheurs pour l'élimination des colorants organiques. Plusieurs travaux ont montré que les enveloppes de maïs peuvent adsorber efficacement le vert de malachite, avec des capacités élevées après certaines modifications physicochimiques ; l'utilisation d'enveloppes traitées à l'aide de coquilles de bivalves a par exemple permis d'atteindre une capacité maximale d'environ 81,5 mg/g. Néanmoins, peu d'études ont comparé directement les performances des différentes fractions du maïs, notamment les enveloppes et les soies, dans des conditions expérimentales identiques. **[5]**

Par ailleurs, l'étude du processus d'adsorption ne se limite pas à l'évaluation expérimentale des performances : elle s'appuie également sur une modélisation théorique permettant de mieux comprendre les mécanismes d'interaction adsorbat/adsorbant. Sur le plan mathématique, les données expérimentales sont analysées à l'aide de modèles cinétiques, d'isothermes d'adsorption et d'une étude thermodynamique. Cette analyse est complétée par une modélisation moléculaire fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui éclaire, à l'échelle moléculaire, la réactivité du vert de malachite et la nature de ses interactions avec le biosorbant, à l'image des travaux menés sur des matériaux lignocellulosiques similaires **[6, 7].**

C'est dans cette perspective que s'inscrit le présent travail, qui vise à valoriser deux déchets issus du maïs (les enveloppes et les soies) en les employant comme biosorbants pour l'élimination du vert de malachite en solution aqueuse. L'objectif principal est de comparer leurs performances adsorbantes, d'identifier les paramètres gouvernant le processus de biosorption et de déterminer le matériau le plus efficace en vue d'une éventuelle application au traitement des eaux contaminées. Pour ce faire, l'étude associe une approche expérimentale et une modélisation théorique (mathématique et moléculaire) des

phénomènes d'adsorption, afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués et d'optimiser les conditions opératoires.

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 présentera une étude botanique ainsi que l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées dans ce travail ainsi que la modélisation moléculaire (DFT).

Le troisième chapitre décrit la méthodologie expérimentale suivie pour la préparation des biosorbants et du colorant ainsi que le protocole des essais d'adsorption.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus, ainsi qu'à leur interprétation appuyée par des modèles cinétiques, isothermes et thermodynamiques, complétée par les résultats de la modélisation moléculaire (DFT).

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui résume les différentes étapes et met en évidence les principaux résultats obtenus.

[1] Radenković, M., Kovačević, M., Radojičić, V., Tošić, M., Momčilović, M., & Živković, S. (2025). Corn Residue-Based Activated Carbon for Heavy Metal Removal: A Review of Adsorptive Performance and Properties. *Processes*, *13*(11), 3406.

[2] Jalil, A. A., Triwahyono, S., Yaakob, M. R., Azmi, Z. Z. A., Sapawe, N., Kamarudin, N. H. N., ... & Hameed, B. H. (2012). Utilization of bivalve shell-treated Zea mays L.(maize) husk leaf as a low-cost biosorbent for enhanced adsorption of malachite green. *Bioresource Technology*, *120*, 218-224.

[3] Raval, N. P., Shah, P. U., & Shah, N. K. (2017). Malachite green "a cationic dye" and its removal from aqueous solution by adsorption. *Applied Water Science*, *7*(7), 3407-3445.

[4] Iwuozor, K. O., Umeh, C. T., Emmanuel, S. S., Emenike, E. C., Egbemhenghe, A. U., Ore, O. T., ... & Adeniyi, A. G. (2023). A comprehensive review on the sequestration of dyes from aqueous media using maize-/corn-based adsorbents. *Water Practice & Technology*, *18*(12), 3065-3108.

[5] Iwuozor, K. O., Umeh, C. T., Emmanuel, S. S., Emenike, E. C., Egbemhenghe, A. U., Ore, O. T., ... & Adeniyi, A. G. (2023). A comprehensive review on the sequestration of dyes from aqueous media using maize-/corn-based adsorbents. *Water Practice & Technology*, *18*(12), 3065-3108.

[6] Ghosh, K., Bar, N., Roymahapatra, G., Biswas, A. B., & Das, S. K. (2022). Adsorptive removal of toxic malachite green from its aqueous solution by *Bambusa vulgaris* leaves and its acid-treated form: DFT, MPR and GA modeling. *Journal of Molecular Liquids*, *363*, 119841.

[7] El Hadj Ali, Y. A., Hejji, L., Seddik, N. B., Azzouz, A., Pérez-Villarejo, L., Stitou, M., & Sonne, C. (2024). Remediation of malachite-green dye from textile wastewater using biosorbent almond shell-based cellulose. *Journal of Molecular Liquids*, *399*, 124435.

Chapitre I

Dégradation des polluants organiques

I.1. Introduction

Depuis la plus haute Antiquité, l'être humain a eu recours aux colorants dans de nombreux secteurs industriels tels que le textile, la papeterie, la cosmétique et l'industrie alimentaire. Cependant, la plupart des colorants synthétiques présentent une toxicité importante et peuvent engendrer des effets néfastes sur l'environnement ainsi que sur la santé humaine. Cette problématique a suscité un intérêt croissant pour le traitement des eaux colorées rejetées par ces industries. Plusieurs procédés ont été développés pour l'élimination des colorants présents dans les effluents industriels. Parmi ces méthodes, l'adsorption apparaît comme l'une des techniques les plus efficaces et les plus prometteuses, grâce à sa simplicité de mise en œuvre, son efficacité élevée et son coût relativement réduit **[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 sivage 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 irruptions 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 entrainent 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 entrainent 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'accumulent 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]**.

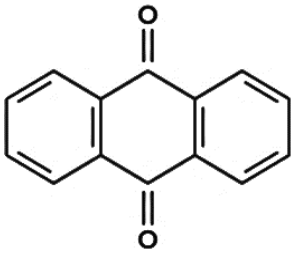
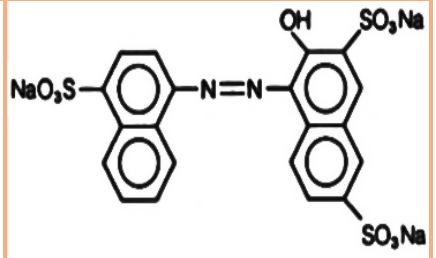
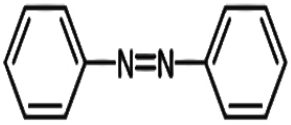
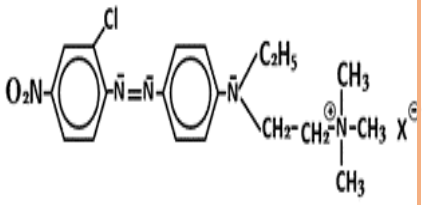
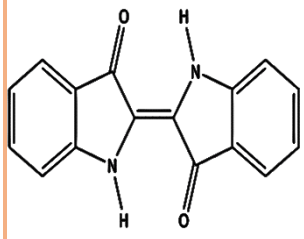
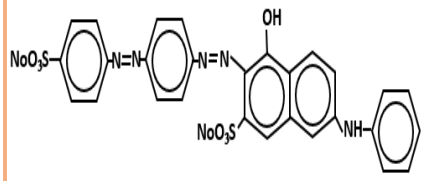
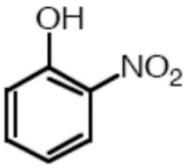
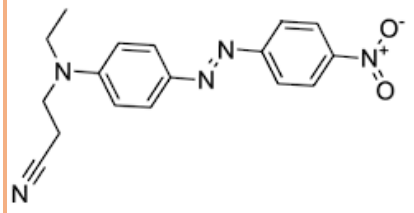
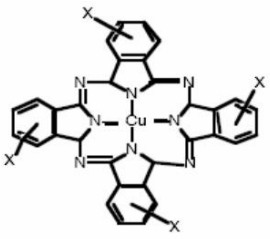
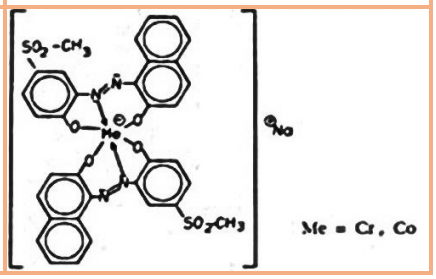
Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [15].

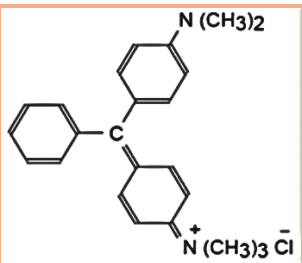
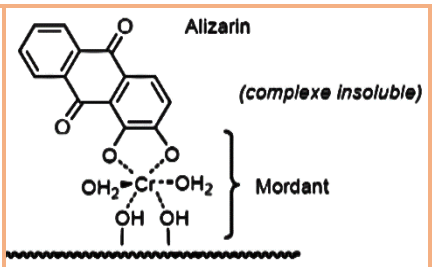
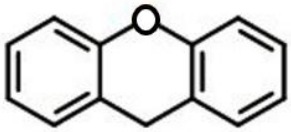
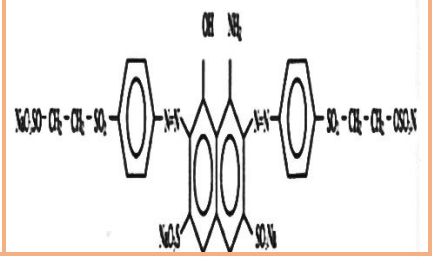
Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH2)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH3)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH3)2)
Vinyle (-C=CH2) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (–NO2)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

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	
Indigoïdes		Directs	
Nitrés et nitrosés		Dispersés	
Phtalocyanines		Métallifères	

Triphénylméthanes		Mordant	
Xanthène		Réactifs	

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 $mg.L^{-1}$). 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 dermites 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 en procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins couteux 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].**

Tableau I.3 : Principaux procédés de traitement des eaux polluées [23, 24]

Catégorie de traitement	Procédé	Principe de fonctionnement	Polluants éliminés	Avantages	Inconvénients
Physique	Dégrillage	Retenue des déchets grossiers par des grilles	Déchets solides, plastiques	Simple, faible coût	N'élimine pas les polluants dissous
Physique	Dessablage	Décantation des particules lourdes	Sables, graviers	Protège les équipements	Efficacité limitée aux particules lourdes
Physique	Décantation	Sédimentation sous l'effet de la gravité	Matières en suspension (MES)	Faible coût d'exploitation	Temps de séjour élevé
Physique	Filtration	Passage de l'eau à travers un milieu filtrant	MES fines, particules	Bonne qualité de l'eau traitée	Colmatage des filtres
Physico-chimique	Coagulation-Floculation	Ajout de coagulants et floculants pour agglomérer les particules	Turbidité, MES, matière organique	Très efficace pour les colloïdes	Production de boues
Physico-chimique	Flottation	Injection d'air pour faire	Huiles, graisses,	Rapide et efficace	Consommation énergétique

		remonter les particules légères	hydrocarbures		
Physico-chimique	Adsorption sur charbon actif	Fixation des polluants sur un matériau adsorbant	Colorants, pesticides, composés organiques	Très bonne efficacité	Coût du charbon actif
Physico-chimique	Échange d'ions	Remplacement d'ions indésirables par d'autres ions	Métaux lourds, nitrates	Haute sélectivité	Régénération nécessaire
Chimique	Neutralisation	Ajustement du pH par ajout d'acides ou de bases	Acidité, alcalinité	Facile à mettre en œuvre	Consommation de réactifs
Chimique	Précipitation chimique	Formation de composés insolubles	Métaux lourds, phosphates	Efficace pour les métaux	Production de boues)
Chimique	Désinfection	Utilisation de chlore, ozone ou UV	Bactéries, virus	Protection sanitaire	Sous-produits possibles
Biologique	Boues activées	Dégradation de la matière organique par des bactéries aérobies	DBO, DCO, azote	Très répandu et performant	Besoin d'aération importante
Biologique	Lits bactériens	Biomasse fixée sur un support solide	Matière organique biodégradable	Exploitation simple	Rendement variable
Biologique	Lagunage	Traitement naturel par bactéries et algues	Matière organique, germes	Faible coût	Grande superficie nécessaire
Biologique	Digestion anaérobie	Dégradation sans oxygène avec production de biogaz	Boues, matière organique concentrée	Valorisation énergétique	Démarrage lent
Avancé	Ultrafiltration / Nanofiltration	Séparation par membrane sous pression	Micro-organismes, molécules organiques	Très haute qualité d'eau	Coût élevé
Avancé	Osmose inverse	Membrane semi-perméable sous forte pression	Sels dissous, métaux, micropolluants	Excellente efficacité	Forte consommation énergétique

Avancé	Électrocoagulation	Production de coagulants par électrodes métalliques	Métaux lourds, colorants, MES	Peu de réactifs chimiques	Consommation électrique
Avancé	Procédés d'oxydation avancée ($UV/H_2O_2/O_3$)	Production de radicaux hydroxyles oxydants	Polluants réfractaires, micropolluants	Très forte capacité de dégradation	Coût élevé

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]**.

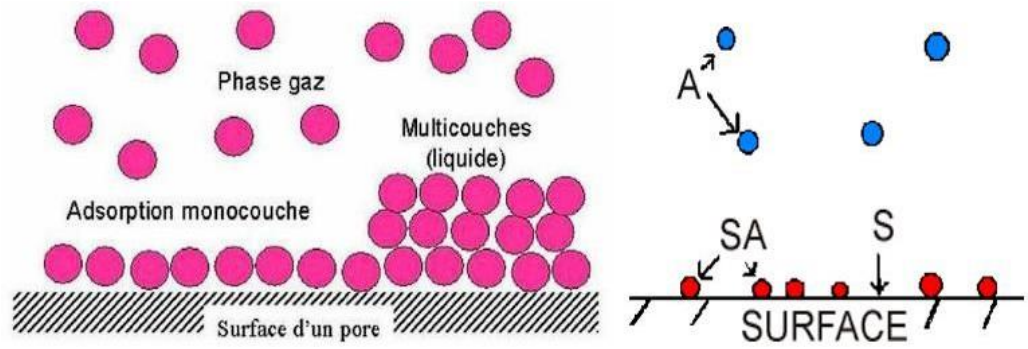


Figure I.1: Phénomène d'adsorption: A est une molécule, S est un site de surface, SA est une molécule adsorbée en surface.

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].**

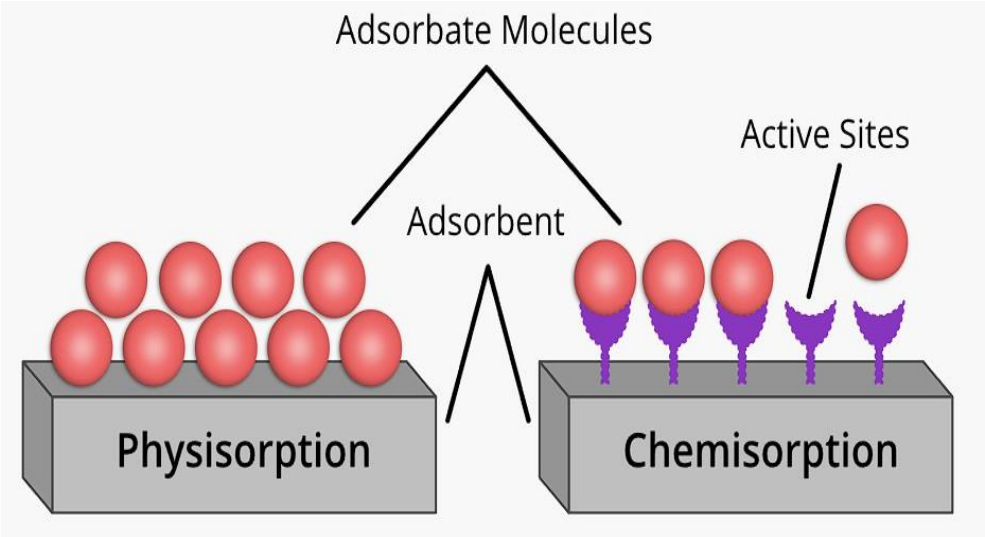


Figure I.2: adsorption chimique et physique

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

Tableau I.4: 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**

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]**

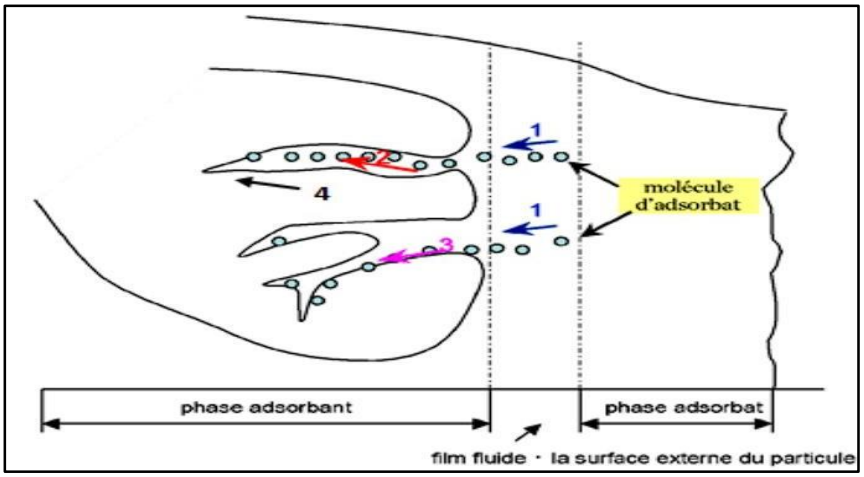


Figure I.3 : Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant [29].

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]**.

- **1ére 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'adsorbat

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

e. Le temp 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'adsorbat

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 croit 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 adsorbat 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 mise 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, qe en $mol.g^{-1}$ou $g.g^{-1}$ou unités dérivées) à la concentration en équilibre du soluté dans la phase liquide ou gazeuse (Ce 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]**.

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

$$R\%=((C_0-Ce)/C_0)*100$$

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

V : volume de la solution (l) ;

C0 : concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg/l) ;

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

m : masse de l'adsorbant (g).

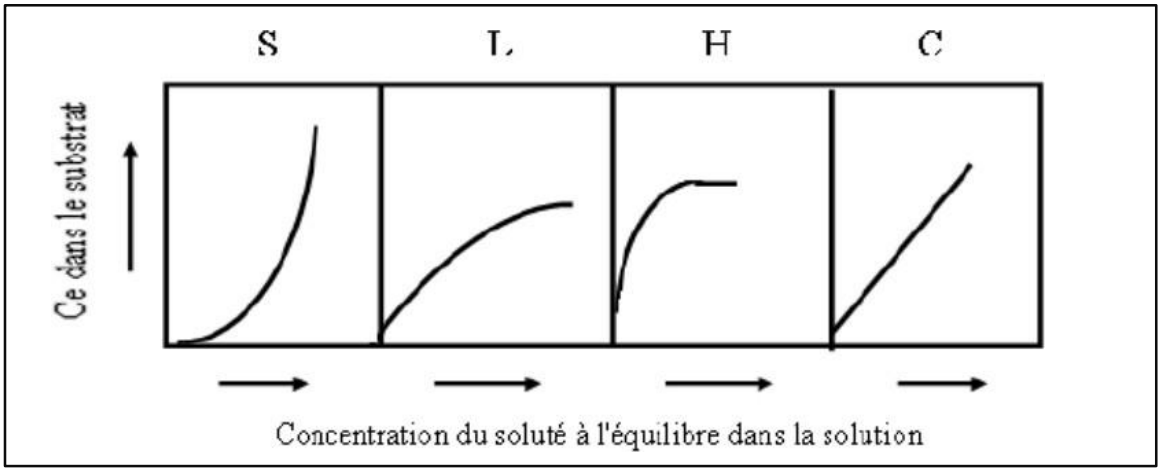
R % : L'efficacité d'élimination d'un polluant

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 ».



Figue 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 contre 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 classes Figure (I.5) **[37]**.

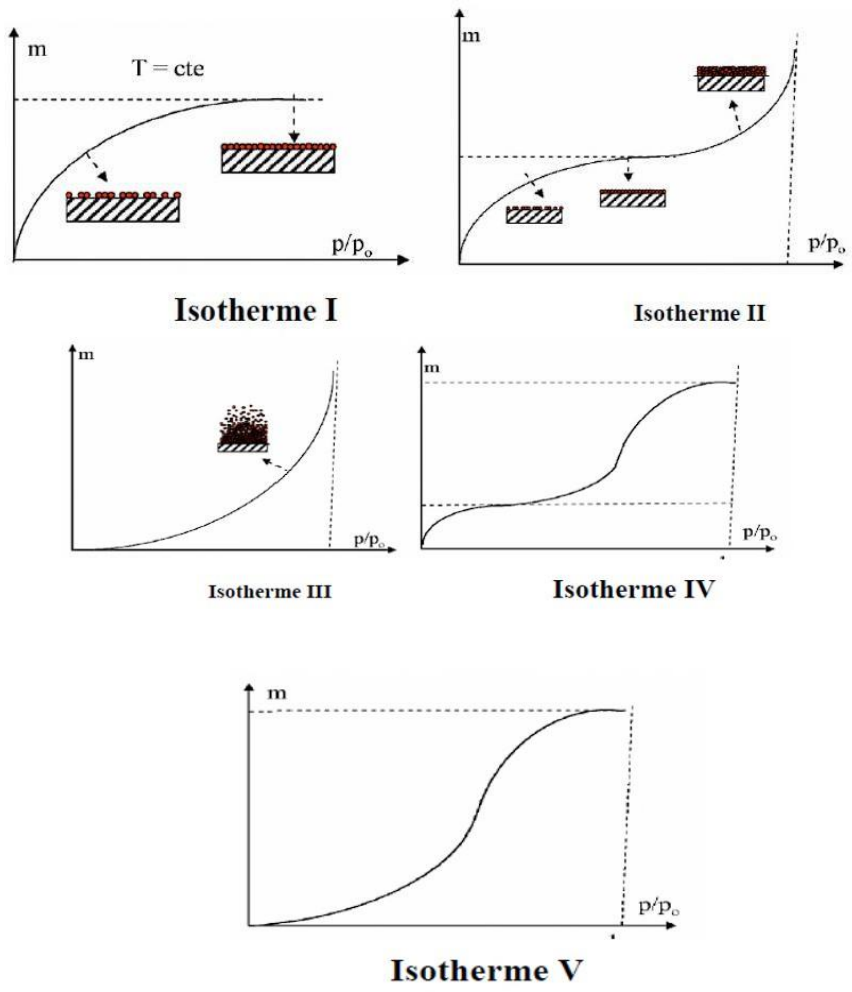


Figure I.5: Classification des isothermes selon Brunauer et Col [37].

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

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

$$qe = \frac{qmdCe}{(1 + dCe)} \qquad (I.1)$$

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 adsorbat ($d = d_0$ Exp E/RT).

Ce : concentration de l'adsorbat 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 ($1/dq_m$).

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{qm} Ce + \frac{1}{dqm} \qquad \text{(I.2)}$$

I.5.7.2. Modèle de Freundlich

Le modelé 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].**

$$qe = Kf \times Ce^{1/n} \qquad \text{(I.3)}$$

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

Ce : 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.

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

$$logqe = {}^{1}/_{n}\, logCe + logK \qquad \text{(I.4)}$$

La constante « n » est généralement inférieur 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]** :

$$\frac{dqt}{dt} = K1 \times (qe - qt \qquad \text{(I.5)}$$

L'intégration de cette équation nous donne :

$$(qe - qt) = ln \qquad \text{(I.6)}$$

Ou qe et qt sont respectivement les quantités de soluté adsorbées ($mg.g^{-1}$) à l'équilibre et à l'instant t ; k1 est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}) dont la valeur est estimée en traçant ln (qe-qt)=f(t) **[46]**.

La valeur de qt est obtenue par la relation :

$$qt = (Ce - Ct)\frac{v}{m} \qquad \text{(I.7)}$$

Avec :

Ct : 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]**.

$$\frac{dqt}{dt} = K2(qe - qt)^2 \qquad \text{(I.8)}$$

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K2qe^2} + \frac{t}{qe} \qquad \text{(I.9)}$$

k2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($g\ mol^{-1}\ min^{-1}$).

qe : la quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant ($mg.g^{-1}$) ;

La quantité d'adsorption à l'équilibre (qe) 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/qt 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 » : le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers (raffinage des produits pétroliers) et des solutions 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 (la plante du maïs) 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'environnrmrnt, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2011, P (6, 10, 11)., n.d.

[8] Xi T, Hong S, Xia F, « Green synthesis of CuO nano fl akes 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 », thése 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, 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.

[13] H. Ben Mansour, L. Latrach Tlemçani, Are natural food dyes good food additives? Phytothérapie 7 (2009) 202-2010., (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., Elseiver Sci. Publicher Compa Amesterdam (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 traitéeet 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, hydroxypatite 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] HAMDOUD 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.Barthése, 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.,

[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.

Chapitre II

Etude botanique et techniques de caractérisations et modélisation

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 du maïs.

II.2. Présentation de la plante Zea Mays

Le maïs (*Zea mays*) est une plante monocotylédone appartenant à la famille des Poaceae. Originaire d'Amérique centrale, il constitue aujourd'hui l'une des trois céréales les plus importantes au monde aux côtés du blé et du riz **[1].** Sa plasticité génotypique et sa large adaptabilité écologique lui ont permis de coloniser des zones géographiques très diverses, depuis les régions tropicales jusqu'aux zones tempérées **[2].**

Sur le plan chimique et industriel, *Zea mays* représente une source privilégiée d'amidon, d'huile végétale, de biomolécules actives et de précurseurs de fermentation. La compréhension approfondie de sa biologie, morphologie, anatomie, physiologie, et stades phénologiques. Constitue une étape indispensable avant toute étude chimique ou biochimique **[3]**.

Pour le chimiste, *Zea mays* ne représente pas seulement une ressource alimentaire majeure, mais constitue une véritable bioraffinerie naturelle. Chaque compartiment de la plante (grain, tige, feuilles, soies, rafles) recèle une signature moléculaire spécifique. La valorisation de cette biomasse repose sur la compréhension intime de ses structures anatomiques et de leur composition macromoléculaire (amidon, hémicelluloses, lignines, protéines structurelles et métabolites secondaires).

II.2.1. La famille de Zea Mays

Le maïs cultivé, scientifiquement nommé *Zea Mays* L**.**, appartient à la vaste famille des **Poaceae** (anciennement appelées Graminées), qui regroupe la majorité des céréales vitales pour l'humanité. Au sein de cette famille, le genre *Zea* se distingue par une évolution morphologique unique issue de la domestication de son ancêtre sauvage, la téosinte (*Zea mays* ssp. *parviglumis*), en Mésoamérique il y a environ 9 000 ans **[4]**. D'un point de vue taxonomique, *Zea mays* est classé dans la sous-famille des *Panicoideae* et la tribu des *Andropogoneae* **[5]**. Contrairement à la plupart des graminées qui possèdent

des fleurs hermaphrodites, le maïs présente une caractéristique morphologique majeure : la monoecie. Il porte des inflorescences unisexuées distinctes sur le même plant. L'inflorescence mâle (la panicule ou « panicule terminale ») culmine au sommet de la tige, tandis que l'inflorescence femelle (l'épi enveloppé de spathes, portant les stigmates appelés « cheveux de maïs ») se développe à l'aisselle des feuilles médianes **[6]**. Ce mode de reproduction hautement spécialisé favorise une pollinisation essentiellement anémophile (par le vent) et confère au maïs un potentiel génétique et une productivité exceptionnels, lui valant souvent le titre de « reine des céréales » dans l'agriculture moderne **[7]**.

a. Classification Taxonomique de *Zea Mays*

Le tableau suivant présente la position officielle du maïs au sein du règne végétal

Tableau II.1: Structure Morphologique de *Zea mays*

Rang Taxonomique	**Nom Scientifique**
Règne	Plantae
Division	Magnoliophyta (Angiospermes)
Classe	Liliopsida (Monocotylédones)
Ordre	Poales
Famille	Poaceae (Graminées)
Sous-famille	Panicoideae
Tribu	Andropogoneae
Genre	*Zea*
Espèce	*Zea mays L.*

b. Comparaison avec d'autres Céréales Maj+eures des *Poaceae*

Bien que partageant une base génétique commune au sein des *Poaceae*, le maïs se distingue nettement du blé (*Triticum aestivum*) et du riz (*Oryza sativa*) par sa voie photosynthétique, son anatomie florale et ses structures génomiques [8].

Tableau II.2: Comparaison avec autres céréales.

Caractéristiques	Maïs (Zea mays)	Blé(Triticum aestivum)	Riz (Oryza sativa)
Sous-famille	*Panicoideae*	*Pooideae*	*Oryzoideae*
Voie Photosynthétique	**C4** (Haute efficacité hydrique)	C3	C3
Système Reproducteur	Monoïque (Fleurs séparées)	Hermaphrodite (Fleurs parfaites)	Hermaphrodite (Fleurs parfaites)
Type de Pollinisation	Essentiellement allogame (Anémophile)	Strictement autogame	Strictement autogame
Habitat	Chaud	Tempéré	Humide
Type de fruit	Gros épi	Épi compact	Panicules
Usage	Alimentation + industrie	Farine, pain	Aliment de base
Hauteur	1,5–3 m	0,5–1,2 m	0,5–1,5 m

II.2.2. Description botanique

Le maïs (*Zea mays* L.) est une plante herbacée annuelle majeure de la famille des Poaceae (Graminées). Originaire de l'Amérique centrale, c'est une espèce monoïque qui se distingue par son cycle de croissance rapide et sa structure morphologique hautement spécialisée **[9].**

Il est intéressant de noter que le maïs est une plante à photosynthèse en C4. Cette adaptation anatomique et biochimique (caractérisée par la structure en couronne de ses faisceaux libéro-ligneux, appelée *anatomie de Kranz*) lui confère une efficacité hydrique et lumineuse exceptionnelle. Elle lui permet de fixer le

carbone à des taux très élevés, même sous des températures élevées et une sécheresse relative, optimisant ainsi la production de biomasse au niveau de ses tiges et de ses enveloppes foliaires **[10].**

Voici une description botanique détaillée de l'appareil végétatif et reproducteur du maïs.

Tableau II.3: Classification Botanique de Zea Mays [11].

Rang Taxonomique	Taxon	Caractéristiques clés pour Zea Mays
Règne	Plantae	Organisme photosynthétique.
Sous-règne	Tracheobionta	Plantes vasculaires (présence de xylème et phloème).
Division	Magnoliophyta	Angiospermes (plantes à fleurs).
Classe	Liliopsida	Monocotylédones (un seul cotylédon, nervures parallèles).
Ordre	Cyperales	Fleurs généralement réduites, protégées par des glumes.
Famille	Poaceae (Graminées)	Tige creuse ou pleine (chaume) interrompue par des nœuds.
Genre	*Zea*	Plantes annuelles robustes, inflorescences unisexuées séparées.
Espèce	*Zea mays* L.	Espèce cultivée, grains nus portés sur un épi rigide.

A. Anatomie générale et morphologie

Le schéma botanique ci-dessous illustre l'organisation unique du maïs, mettant en évidence la séparation spatiale de ses inflorescences mâles et femelles sur le même individu (monoécie) **[12,13].**

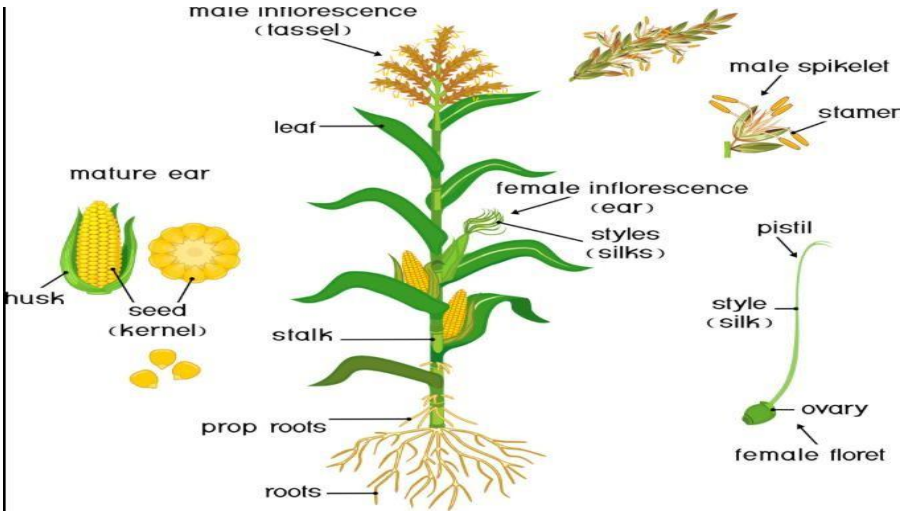


Figure II.1 : Anatomie générale de Zea Mays

- **Système racinaire :** Il est fasciculé et se compose de deux types de racines. Les racines souterraines séminales et adventives (qui explorent le sol) et les racines coronaires (ou racinaires d'ancrage). Ces dernières se développent à partir des nœuds inférieurs de la tige au-dessus du sol, agissant comme des haubans pour stabiliser la plante.
- **La tige (Chaume) :** Contrairement à beaucoup d'autres Poacées, la tige du maïs est pleine, remplie d'une moelle riche en moelle parenchymateuse et en faisceaux conducteurs. Elle est robuste, cylindrique, non ramifiée (sauf exception des talles), et divisée en nœuds et entrenœuds.
- **Les feuilles :** Elles sont alternes, distiques (insérées sur deux rangées opposées) et présentent des nervures parallèles typiques des monocotylédones. Chaque feuille se compose d'une gaine fendant longitudinalement qui enveloppe la tige, d'un limbe rubané et d'une ligule membraneuse à la jonction qui empêche l'eau de s'infiltrer entre la gaine et la tige.

B. Appareil Reproducteur et Monoécie

Le maïs présente une séparation stricte de ses organes reproducteurs. Cette configuration favorise la pollinisation croisée (allogamie), principalement assurée par le vent (anémophilie).

Tableau II.4: Appareil Reproducteur et Monoécie.

Organe	Description Botanique et Rôle
Inflorescence Mâle (Panicule ou "Panouille")	Située au sommet de la tige principale, c'est une grappe de grappes (panicule). Elle porte des épillets géminés contenant chacun deux fleurs fertiles à 3 étamines. Elle produit de grandes quantités de pollen léger.
Inflorescence Femelle (Épi)	Située à l'aisselle des feuilles médianes, elle se développe sur un rameau condensé. L'axe central, épais et lignifié, est appelé **rafle**. Les fleurs femelles sont disposées en rangées régulières (toujours en nombre pair).
Spathes	Feuilles modifiées et élargies qui enveloppent complètement l'épi femelle pour le protéger des prédateurs et du dessèchement.
Soies (Stigmates)	Filaments très longs et fins qui émergent de l'extrémité des spathes. Chaque soie correspond au style/stigmate allongé d'un ovaire unique, destiné à capturer les grains de pollen en suspension.
Fruit (Grain)	Botaniquement, le grain de maïs est un **caryopse**. Il s'agit d'un fruit sec indéhiscent où le péricarpe (la paroi du fruit) est intimement soudé au tégument de la graine. Il contient un albumen riche en amidon et un embryon.

II.2.3. Composition chimique de Zea Mays

L'étude de la composition chimique de *Zea mays* (le maïs) varie considérablement selon la fraction de la plante étudiée : le grain (orienté vers la nutrition et la bio-industrie du starch) et les résidus lignocellulosiques (les spathes ou *corn silk*, les tiges et les rafles), hautement valorisés en chimie des matériaux et technologies d'adsorption **[14]**.

A. Composition biochimique du grain

Le grain de maïs est une structure complexe principalement constituée d'un endosperme amylacé, d'un germe riche en lipides et d'un péricarpe fibreux.

Tableau II.5: Profile macro-nutritionnel moyen du grain de maïs.

Composant	Teneur moyenne (%)	Rôle / Caractéristiques
Glucides (Amidon)	72,0 – 78,0	Constitué d'amylose (~25%) et d'amylopectine (~75%).
Protéines brutes	8,0 – 11,0	Principalement la zéine (prolamine), carencée en lysine et tryptophane.
Lipides (Huile)	3,5 – 5,0	Concentrés dans le germe, riches en acides gras insaturés (acide linoléique).
Fibres brutes	2,0 – 3,5	Fibres insolubles localisées majoritairement dans le péricarpe (pelle).
Cendres	1,2 – 2,5	Phosphore (sous forme de phytates), potassium et magnésium.

B. Composition macromoléculaire des résidus (Biomasse Lignocellulosique)

Pour les applications en science des matériaux, en bio-ingénierie ou pour le développement d'éco-matériaux (comme les bio-adsorbants), ce sont les fractions structurales de la plante (tiges, spathes/enveloppes, rafles) qui s'avèrent les plus intéressantes en raison de leur matrice polymérique tridimensionnelle.

Tableau II.6: Fractionnement lignocellulosique des sous-produits de *Zea mays* (% m/m).

Partie de la plante	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignine (%)	Cendres/ Extractibles (%)
Spathes (Corn Husk)	29,0 – 38,0	35,0 – 44,0	7,0 – 11,4	~10,0
Tiges (Corn Stalk)	35,0 – 40,0	25,0 – 35,0	15,0 – 20,0	~8,0
Rafles (Corn Cob)	18,0 – 30,0	33,0 – 45,0	15,0 – 22,0	~5,0

Les spathes de maïs (*corn husk*) présentent un ratio hémicellulose/cellulose particulièrement élevé, caractérisé par une forte proportion d'arabinoxylanes réticulés par des acides féruliques et p-coumariques. Cette structure ouverte offre une excellente porosité naturelle et une densité de groupements hydroxyles (-OH) propice aux modifications chimiques ou à la complexation de polluants **[15]**.

II.2.4. Les soies de maïs (Corn silk) et les spathes (Corn husks).

A. Définitions

- ✓ **Les Spathes (*Corn husks*)**

Les spathes sont les feuilles modifiées, foliacées et verdâtres qui enveloppent et protègent l'épi de maïs en croissance contre les intempéries, les insectes et les rayons UV. Botaniquement, elles sont structurellement proches des feuilles de la plante, mais adaptées pour former une barrière hermétique autour des grains.

- ✓ **Les Soies de Maïs (*Corn silk*)**

Les soies (*Stigma maydis*) sont les longs filaments fins et soyeux qui dépassent de l'extrémité de l'épi. Sur le plan biologique, chaque filament est un **style** allongé terminé par un stigmate, relié à un ovule (le futur grain). Leur rôle est de capter les grains de pollen transportés par le vent pour permettre la fécondation **[16]**.



Figure II.2: les corn silk (soies) et les corn husks (spathes) sur le maïs Zea mays.

B. Composition Chimique

Ces deux parties de la plante présentent des profils chimiques radicalement différents. Les spathes sont purement lignocellulosiques, tandis que les soies sont riches en composés bioactifs (polyphénols) et en eau à l'état frais **[17]**.

Tableau II.7: Composition chimique comparative (en % de la matière sèche).

Composant	Spathes (Corn husks)	Soies de Maïs (Corn silk)
Hémicellulose	35% – 45%	10% – 15%
Cellulose	38% – 43%	15% – 20%
Lignine	6% – 9%	4% – 7%
Protéines	3% – 5%	10% – 15%
Lipides / Cires	1% – 2%	2% – 4%
Composés Phénoliques & Flavonoïdes	Faible (Traces)	**Très élevée (3% – 6%)**
Cendres (Minéraux)	2% – 4%	5% – 8% (Riche en Potassium)

- ✓ **Les Spathes :** Elles affichent une teneur combinée en cellulose et hémicellulose proche de 80%. C'est une biomasse lignocellulosique hautement hydrophobe en surface (présence de cires cuticulaires) mais extrêmement fibreuse à cœur.
- ✓ **Les Soies :** Elles se distinguent par leur richesse en maydisine (un flavonoïde spécifique), en acides phénoliques (acide caféique, acide férulique) et en sève minérale riche en ions potassium (K^+), ce qui leur confère leurs propriétés médicinales bien connues **[18]**.

Tableau II.8: Comparaison entre Spathes et Soies.

Critère	Spathes (Corn husks)	Soies de Maïs (Corn silk)
Nature Biologique	Feuilles modifiées protectrices.	Organes reproducteurs femelles (styles et stigmates).
Texture & Aspect	Rigide, membraneux, rugueux et imperméable.	Filamenteux, souple, fin et hautement hydraté à l'état frais.
Rôle pour la plante	Protection mécanique de l'épi.	Captation du pollen et acheminement du tube pollinique vers l'ovule.
Principaux groupes fonctionnels	Groupements -OH (hydroxyles) de la cellulose, liaisons éther et ester de la lignine.	Groupements phénoliques, fonctions carboxyliques, alcaloïdes et tanins.
Applications traditionnelles	Emballages alimentaires (ex: Tamales), vannerie, fourrage.	Phytothérapie, tisanes diurétiques, médecine traditionnelle.

- ✓ **Les Spathes (Husks) :** Du fait de leur matrice cellulosique dense et de leur porosité après traitement alcalin, elles constituent une matière première de choix pour l'élaboration de bio-adsorbents industriels ou de charbons actifs bon marché destinés à piéger les polluants organiques ou les métaux lourds dans les effluents.
- ✓ **Les Soies (Silk) :** Moins adaptées à une valorisation de type "matériau de filtration passif" à grande échelle à cause de leur faible résistance mécanique, elles sont en revanche ciblées par la chimie verte pour l'extraction de molécules antioxydantes à haute valeur ajoutée **[19]**.

II.2.5. Utilisations principales et industrielles

A. Valorisation environnementale : La Bio-adsorption

C'est l'un des domaines de recherche les plus prometteurs pour les sous-produits agricoles de *Zea mays* (rafles, spathes, cannes).

Grâce à leur porosité naturelle et à leurs groupements fonctionnels, ces résidus de biomasse sont utilisés comme bio-adsorbents économiques et éco-compatibles pour la dépollution des eaux usées :

- **Élimination des métaux lourds :** Rétention efficace des ions toxiques (Pb^{2+},Cd^{2+}, Cu^{2+}) par des mécanismes d'échange d'ions et de complexation de surface.
- **Traitement des effluents industriels :** Adsorption des colorants organiques issus du textile et des composés organiques volatils ou phénoliques présents dans les effluents de raffinage.
- **Activation chimique :** Ces sous-produits peuvent subir une pyrolyse ou un traitement thermique/chimique pour être transformés en charbon actif à haute surface spécifique, optimisant ainsi leurs performances cinétiques et leur capacité de charge.

B. Applications industrielles et Chimie Verte

- **Plastiques biodégradables (Biopolymères) :** L'amidon de maïs est la matière première principale pour la synthèse de l'acide polylactique **(PLA)**. Ce plastique biosourcé et compostable remplace progressivement les polymères pétrochimiques dans l'emballage et l'impression 3D.
- **Bioénergies :** Par fermentation des sucres et de l'amidon, le maïs permet la production de **bioéthanol** de première génération. Les résidus lignocellulosiques font quant à eux l'objet d'études pour le bioéthanol de deuxième génération.
- **Papeterie et Matériaux composites :** Les fibres de spathes et de tiges sont intégrées dans la fabrication de cartons ondulés ou utilisées comme charges renforçantes dans des éco-composites polymères.

C. Secteur Agroalimentaire

- **Alimentation humaine :** Consommé directement (grain, farine, semoule), ou transformé sous forme d'huile de maïs (riche en acides gras insaturés) et de sirops de glucose/fructose.
- **Alimentation animale :** Le maïs ensilage (plante entière broyée) et les grains constituent la base énergétique de la ration des élevages bovins et avicoles.
- **Additifs :** L'amidon modifié sert d'épaississant, de stabilisant et de texturant dans un grand nombre de produits transformés.

D. Pharmacie, Cosmétique et Médecine

- **Excipient majeur :** L'amidon de maïs officinal est universellement utilisé comme liant et délitant dans la compression des comprimés et des gélules.
- **Propriétés médicinales des "barbes de maïs" (Styles et stigmates) :** En phytothérapie, les styles récoltés avant la pollinisation possèdent des propriétés fortement diurétiques et sédatives **des voies urinaires**, utiles pour calmer les inflammations (cystites) et limiter la rétention d'eau.
- **Cosméceutique :** Les poudres de maïs micronisées sont intégrées dans les formulations cosmétiques pour leur fort pouvoir absorbant du sébum (shampooings secs, poudres de teint) sans obstruer les pores.

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 **[20]** .

❖ **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) **[21]**.

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

Où:

θ : est l'angle de diffraction.

λ : longueur d'onde des rayons X.

dhkl : distance enter réticulaire caractérisant la famille de plans repérés par les indices h,k.l.

n : ordre de réflexion (nombre entier).

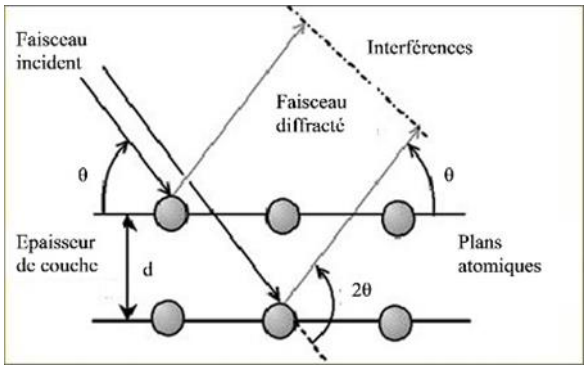


Figure II.3 : Principe de diffraction des rayons X (DRX)

Une Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé **[22]**.

- ✓ 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.

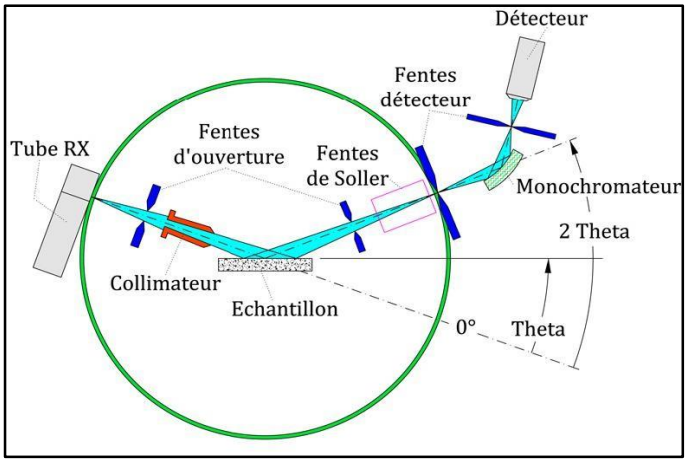


Figure II.4: Schéma de principe de diffractomètre.

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 **[23]**. (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 réfléchie ou transmise.

La gamme infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2,5 – 25 µm) 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 dirigé 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 **[24]**.



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

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 détermine 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 **[24]**.

$$\mathbf{A = \log (I_0 / I) = K.\ C.}$$

Avec :

A : absorbance ;I: intensité du faisceau émergent(A) ;

I_0: 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.3.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les observations au MEB ont pour but d'étudier l'agencement de la matrice de gypse mais également la composition élémentaire et la morphologie des différentes particules atmosphériques piégées dans les échantillons. La composition chimique globale des croûtes noires est essentielle pour connaître les éléments à doser en ICP-AES et ICP-MS. De plus, les cartographiques élémentaires permettent d'étudier la distribution spatiale des éléments majeurs au sein des croûtes noires. En Microscopie Electronique à Balayage (MEB), le faisceau d'électrons incidents interagit avec l'échantillon et donne accès à plusieurs types de signaux :

- Les électrons secondaires permettent d'étudier la topographie de l'échantillon. - Les électrons rétrodiffusés mettent en évidence le contraste chimique. Un élément ayant un numéro atomique élevé conduira à plus d'émission d'électrons primaires rétrodiffusés qu'un élément ayant un numéro atomique faible. L'élément le lourd apparaîtra donc plus brillant.
- Les photons X engendrés par la désexcitation des atomes ionisés par le faisceau primaire sont analysés par la sonde EDS (Energy-dispersive x-ray spectroscopoy) couplée au MEB. Ils permettent

l'identification des éléments composant l'échantillon et leur analyse semi-quantitative. Il est aussi possible d'établir des 53 cartographies élémentaires superposables aux clichés MEB et ainsi d'étudier la distribution des éléments avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre.

Un Microscope Electronique à Balayage (MEB) TM3030 (Hitachi) couplé à une sonde EDS (Brucker) a donc été employé pour affiner la caractérisation visuelle des croûtes noires. Le vide dégradé du TM3030 d'Hitachi limite les effets de charge permettant ainsi de s'affranchir de la métallisation des échantillons. Les observations ont été réalisées avec une tension d'accélération de 15 kV. Un MEB Merlin de Zeiss, installé à l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est (ICMPE), a été aussi utilisé afin de compléter les observations faites avec le MEB de table et s'affranchir de ses limitations, notamment pour l'identification de la composition de fragments métalliques ayant une taille de l'ordre du micron, avec une tension d'accélération de 20 kV. Au préalable, une couche de métallisation d'environ 3 nm de palladium a été déposée sur les échantillons. Les cartographies EDS ont été établies grâce au logiciel Quantax70 pour le TM3030 et au logiciel Aztec pour le Merlin **[25]**.



Figure II.7 : Microscope electronique à balyage couplé à une sonde EDS.

II.3.5. Analyses Thermique (ATD) et (ATG)

C'est l'œuvre de Le Chatelier en 1887, avec ces recherches sur les argiles, qui attira l'attention générale sur l'intérêt de l'analyse thermique. Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des transformations de phase, une modification de structure, une décomposition, une variation de

volume,…etc. L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD) , l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les mesures d'analyses thermiques différentielles et gravimétriques ont été faites à l'aide d'un dispositif ATD-ATG couplé Linseis 2400, qui peut atteindre 1200°C. Dans le cadre de cette étude, des creusets en alumine ont été utilisés Chapitre II Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations 64 pour les différentes mesures. Compte tenu de la capacité des creusets, les mesures ont été réalisées avec des masses d'échantillons de 50 mg **[26].** La thermogravimétrie est utilisée pour l'étude des phénomènes chimiques et/ou physiques qui, sous l'effet de la température, se traduisent par une variation de masse d'échantillon. Ainsi, on peut avoir accès à des informations variées comme : le comportement des composés sous diverses atmosphères (Ar, mélanges H2-Ar, O2, etc…), la caractérisation du processus de réduction (ou oxydation) totale ou partielle, l'estimation de la stœchiométrie en oxygène des oxydes. Il est également possible d'effectuer la synthèse de composés à contenu d'oxygène contrôlé.

L'analyse thermique différentielle est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques pendant la réaction de formation de la phase finale à partir des précurseurs **[27]**.



Figure II. 8: appareil de l'analyse Thermique (ATD) et (ATG).

II.4. Modélisation moléculaire

II.4.1. Introduction

L'étude expérimentale de l'adsorption fournit des données macroscopiques (capacités, isothermes, cinétiques, thermodynamique) mais ne renseigne pas directement sur les mécanismes à l'échelle moléculaire. Afin de compléter et d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus, une étude théorique a été menée. Elle vise à identifier les sites actifs du colorant et des adsorbants, à quantifier la force des interactions colorant–adsorbant, et à rationaliser, à l'échelle atomique, les tendances observées expérimentalement, en particulier la différence de capacité entre les soies de maïs et les coques, ainsi que l'amélioration apportée par la transformation en biochar. Cette approche combinant expérience et modélisation est aujourd'hui largement adoptée dans l'étude des adsorbants lignocellulosiques **[28, 29].**

II.4.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de chimie quantique qui détermine les propriétés électroniques d'un système à partir de sa densité électronique $\rho(r)$, plutôt que de sa fonction d'onde. Elle repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn

[30] : le premier établit que l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité ; le second énonce un principe variationnel selon lequel la densité exacte minimise cette fonctionnelle. Le formalisme de Kohn et Sham **[31]** introduit un système fictif d'électrons sans interaction de même densité que le système réel, ce qui ramène le problème à la résolution auto-cohérente d'équations mono-électroniques.

L'énergie totale s'écrit comme la somme de l'énergie cinétique, des termes d'attraction noyau-électron et de répulsion coulombienne, et d'un terme d'échange-corrélation E_{xc} qui concentre toute la complexité du problème. Ce terme étant inconnu de façon exacte, il est approximé par une fonctionnelle. La fonctionnelle hybride (B3LYP) **[32, 33],** qui combine l'échange exact de Hartree-Fock avec des termes d'échange et de corrélation de type GGA, constitue un standard reconnu pour les molécules organiques et représente le niveau de référence visé pour le raffinement DFT ultérieur de ce travail. Étant donné que l'adsorption du colorant met en jeu des interactions non covalentes (empilement π-π, liaisons hydrogène, forces de van der Waals), une correction de dispersion empirique de Grimme (D3 avec amortissement de Becke-Johnson, GD3BJ) **[34, 35]** lui est associée ; elle est indispensable à une description correcte de ces interactions, que la DFT classique sous-estime.

II.4.3. La méthode semi-empirique PM6

Compte tenu du grand nombre de complexes colorant–fragment à examiner, l'ensemble des calculs de ce travail a été réalisé au niveau semi-empirique(PM6**) [36].** Fondée sur l'approximation du recouvrement différentiel négligé et paramétrée sur des données expérimentales, cette méthode offre un coût de calcul très faible tout en reproduisant correctement les tendances des géométries et des énergies d'interaction. Elle constitue ainsi le meilleur compromis coût/couverture pour un criblage systématique de l'ensemble des fragments ; un raffinement au niveau DFT corrigé de la dispersion (B3LYP-D3) des configurations les plus pertinentes est envisagé en perspective.

II.4.4. Le modèle de solvatation implicite (CPCM)

L'adsorption étant réalisée en milieu aqueux, le solvant a été pris en compte au moyen du modèle de continuum polarisable de type conducteur (COSMO/CPCM) **[37, 38].** Dans ce modèle, l'eau est représentée par un continuum diélectrique ($\varepsilon = 78,4$) entourant le soluté, ce qui reproduit les effets électrostatiques du solvant sans expliciter les molécules d'eau et permet d'obtenir des grandeurs représentatives des conditions réelles du procédé.

II.4.5. Les descripteurs quantiques de réactivité

À partir des énergies des orbitales frontières (E*HOMO* et E*LUMO*), un ensemble de descripteurs globaux a été calculé afin de caractériser la réactivité du colorant et des fragments d'adsorbant :

$$\Delta E = E_LUMO - E_HOMO ;$$

$$I = -E_HOMO ;$$

$$A = -E_LUMO ;$$

$$\chi = (I+A)/2 ;$$

$$\mu = -\chi ;$$

$$\eta = (I-A)/2 ;$$

$$\sigma = 1/\eta ;$$

$$\omega = \mu^2/2\eta$$

Le gap ΔE traduit la stabilité et la réactivité (un faible gap indique une molécule réactive et polarisable) ; l'électronégativité χ et le potentiel chimique μ décrivent la tendance à échanger des électrons ; la dureté η et la mollesse σ mesurent la résistance à la déformation du nuage électronique; l'indice

d'électrophilie ω quantifie l'aptitude à accepter des électrons **[39]**. La fraction d'électrons transférés ΔN [40] entre le colorant et un fragment, ainsi que les fonctions de Fukui **[41]** (réactivité locale, site par site) et la carte de potentiel électrostatique moléculaire (MEP), complètent cette analyse en localisant les sites d'interaction privilégiés.

II.4.6. L'énergie d'interaction et l'approche par fragments

La grandeur centrale de cette étude est l'énergie d'interaction entre une molécule de colorant et un fragment représentatif de l'adsorbant **[28, 29].**

$$E_{interaction} = E_{(colorant+fragment)} - (E_{colorant} + E_{fragment})$$

Une valeur négative traduit une interaction favorable ; plus elle est négative, plus l'adsorption est forte. Cette grandeur, comparée entre les différents fragments et les différents matériaux, permet de hiérarchiser les sites d'adsorption et de relier la modélisation aux capacités expérimentales. Le caractère physique ou chimique de l'adsorption est ensuite discuté à partir de l'amplitude de cette énergie, du transfert de charge et des distances d'interaction.

II.5. Détails du calcul et méthodologie

II.5.1. Logiciels et niveau de calcul

Les calculs de chimie quantique ont été réalisés avec le logiciel **Gaussian [42]**, les structures étant construites et visualisées sous GaussView. L'ensemble des résultats présentés dans ce travail a été obtenu au niveau semi-empirique PM6, associé au modèle de solvatation par continuum conducteur COSMO/CPCM (eau, ε = 78,4), afin de reproduire les conditions aqueuses du procédé. Toutes les géométries (colorant, fragments et complexes) ont été pleinement optimisées à ce niveau. Les calculs ont été menés sur une station de travail équipée d'un processeur Intel Core i7-4790K (4 cœurs / 8 fils, 4,0 GHz) et de 16 Go de mémoire vive. Pour chaque complexe, le colorant isolé et le fragment isolé ont été calculés au même niveau, afin d'évaluer l'énergie d'interaction de manière cohérente. Un raffinement ultérieur au niveau DFT / B3LYP-D3 (bases 6-311G(d) pour le colorant et 6-31G(d) pour les complexes **[43, 44]**) est prévu pour une hiérarchisation quantitative plus fine.

II.5.2. Stratégie de modélisation : l'approche par fragments représentatifs

La modélisation explicite d'une particule entière de biomasse ou de biochar (constituée de macromolécules de plusieurs milliers d'atomes) est inaccessible à un traitement quantique et peu informative. Nous avons donc adopté une approche par fragments représentatifs, consistant à modéliser l'interaction entre une molécule de colorant et un fragment moléculaire reproduisant fidèlement chaque groupe fonctionnel actif de l'adsorbant. Cette démarche, largement validée dans la littérature **[45, 46, 47, 29]**, repose sur le fait que l'adsorption est un phénomène local: le colorant interagit avec des sites précis (cycles aromatiques, fonctions hydroxyle, carboxyle, carbonyle, azotées), et non avec la totalité du réseau polymérique. Elle préserve donc la nature chimique déterminante de l'interaction tout en rendant le calcul rigoureux et reproductible. La séquence d'analyse adoptée (« structure d'adsorption → groupes fonctionnels → éléments clés ») suit celle recommandée par Meng et al. **[29].**

II.5.3. Choix des structures moléculaires et justification

Le choix des fragments n'est pas arbitraire : il découle directement de la composition chimique réelle de chaque matériau, établie par la caractérisation expérimentale (FTIR, analyses de composition) et par la littérature spécialisée.

II.5.3.1. Le colorant : Vert de Malachite (VM)

Le Vert de Malachite est un colorant cationique de la famille des triarylméthanes, de formule $C_{23}H_{25}N_2^+$ et de charge +1 **[48].** Sa structure a été construite puis optimisée, et ses descripteurs de réactivité (orbitales frontières, indices globaux, fonctions de Fukui, MEP) ont été déterminés afin d'identifier ses sites électrophiles, responsables de son interaction avec les sites riches en électrons des adsorbants.

II.5.3.2. Fragments de la biomasse — soies de maïs

Les soies de maïs ne se réduisent pas à une matrice lignocellulosique ordinaire : elles sont, d'après la littérature, particulièrement riches en composés phénoliques, en flavonoïdes et en protéines **[49]**, en plus de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine. Le modèle intègre donc, outre une unité de **cellulose** (glucose, fonctions hydroxyle) et un motif de lignine (unité guaïacyle, cycle aromatique), des fragments spécifiques aux soies : un flavonoïde (la lutéoline), porteur de cycles aromatiques et de nombreux hydroxyles phénoliques, et un **résidu protéique carboxylé** (modélisé par un groupement carboxylate, $-COO^-$). Ces fragments apportent au colorant cationique des sites d'interaction de type empilement π-π, liaison hydrogène et attraction électrostatique, et constituent l'originalité chimique des soies de maïs.

II.5.3.3. Fragments de la biomasse (coques)

Les coques constituent une biomasse à dominante cellulosique, pauvre en composés phénoliques et en protéines. Leur modèle est donc construit autour de la cellulose (site dominant, fonctions hydroxyle), accompagnée d'un motif de lignine et du groupement carboxyle de l'acide uronique de l'hémicellulose (glucuronoxylane) **[50]**. Ce contraste de composition avec les soies, volontairement reproduit dans les modèles, permet d'évaluer l'effet de l'abondance des fonctions aromatiques et ionisables sur la capacité d'adsorption.

II.5.3.4. Fragments du biochar

La pyrolyse de la biomasse provoque sa carbonisation : les polymères se réorganisent en domaines aromatiques condensés de type graphitique, porteurs de pores et de quelques fonctions oxygénées de bord **[51]**. Le biochar a donc été modélisé par des feuillets polyaromatiques (le coronène et le pyrène, représentant la matrice carbonée et l'empilement π-π), fonctionnalisés par des groupes carboxyle et hydroxyle de bord et un groupe carbonyle (anthraquinone) **[52]**. Les soies de maïs étant riches en protéines, leur biochar conserve un dopage azoté, modélisé par un cycle aromatique azoté de type pyridinique (l'acridine). Le biochar des coques, plus pauvre, est représenté essentiellement par les feuillets graphitiques et de rares fonctions oxygénées.

II.5.4.Construction des complexes et calcul de l'énergie d'interaction

Pour chaque système, le complexe colorant–fragment a été construit en plaçant la molécule de colorant au-dessus du fragment, dans une orientation favorable à l'empilement π-π, puis le système a été pleinement optimisé afin de localiser la géométrie d'interaction la plus stable et la distance d'équilibre. Une attention particulière a été portée à l'absence de chevauchement atomique dans les géométries de départ. L'énergie d'interaction a été calculée selon la relation de la section I.6, les énergies du complexe, du colorant isolé et du fragment isolé étant obtenues au même niveau de théorie ; le cas échéant, la correction de l'erreur de superposition de base (BSSE) **[53]** a été évaluée par la méthode de la contre poise. Les charges et multiplicités ont été fixées conformément à la nature de chaque espèce (colorant +1, carboxylate -1, complexes neutres ou cationiques selon le cas).

II.6.Conclusion

L'étude botanique de *Zea Mays* met en lumière des structures (racines fasciculées, biomasse racinaire dense) et des mécanismes physiologiques (métabolisme C4) idéaux pour des applications environnementales comme la phytoremédiation. Les techniques de caractérisation (DRX, spectroscopie IRTF ou MEB) permettent de suivre la dégradation des polluants et la décoloration des colorants au niveau des tissus végétaux. Comprendre cette interaction plante-polluant s'avère donc crucial pour optimiser l'utilisation du maïs dans la dépollution des eaux.

[1] Ranum, P., Peña-Rosas, J.-P. & Garcia-Casal, M.N. (2014). Global maize production, utilization, and consumption. Annals of the New York Academy of Sciences, 1312(1), 105–112.

[2] Matsuoka, Y. et al. (2002). A single domestication for maize shown by multilocus microsatellite genotyping. Proceedings of the National Academy of Sciences, 99(9), 6080–6084.

[3] Belhassen, E. & Dávila-Velderrain, J. (2019). Génomique et amélioration des céréales. INRA Éditions, Paris.

[4] Doebley, J. (2004). The genetics of maize evolution. *Annu. Rev. Genet.*, *38*(1), 37-59.

[5] Kellogg, E. A. (2015). Brachypodium distachyon as a genetic model system. *Annual Review of Genetics*, *49*(1), 1-20.

[6] Windhausen, V. S., Atlin, G. N., Hickey, J. M., Crossa, J., Jannink, J. L., Sorrells, M. E., ... & Melchinger, A. E. (2012). Effectiveness of genomic prediction of maize hybrid performance in different breeding populations and environments. *G3: Genes| genomes| genetics*, *2*(11), 1427-1436.

[7] Shah, S., Lubeck, E., Zhou, W., & Cai, L. (2016). In situ transcription profiling of single cells reveals spatial organization of cells in the mouse hippocampus. *Neuron*, *92*(2), 342-357.

[8] Angiosperm Phylogeny Group, Chase, M. W., Christenhusz, M. J., Fay, M. F., Byng, J. W., Judd, W. S., ... & Stevens, P. F. (2016). An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants: APG IV. *Botanical journal of the Linnean Society*, *181*(1), 1-20..

[9] Piperno, D. R., & Flannery, K. V. (2001). The earliest archaeological maize (Zea mays L.) from highland Mexico: new accelerator mass spectrometry dates and their implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *98*(4), 2101-2103.

[10] Hochholdinger, F., Park, W.J., Sauer, M. & Woll, K. (2004). From weeds to crops: genetic analysis of root development in cereals. Trends in Plant Science, 9(1), 42–48.

[11] Tardieu, F. (1988). Analysis of the spatial variability of maize root density. I. Effect of wheel compaction on the spatial arrangement of roots. Plant and Soil, 107(2), 259–266.

[12] Esau, K. (1977). Anatomy of Seed Plants, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York.

[13] Kiesselbach, T.A. (1999). The Structure and Reproduction of Corn, 50th Anniversary Edition. Cold Spring Harbor Laboratory Press, New York.

[14] Meidner, H. & Mansfield, T.A. (1968). Physiology of Stomata. McGraw-Hill, London.

[15] Weatherwax, P. (1955). History and Origin of Corn. In Corn and Corn Improvement, G.F. Sprague (Ed.), American Society of Agronomy, Madison, pp. 1–16.

[16] Aylor, D.E. (2004). Survival of maize (Zea mays) pollen exposed in the atmosphere. Agricultural and Forest Meteorology, 123(3–4), 125–133.

[17] Watson, S.A. (1987). Structure and Composition. In Corn: Chemistry and Technology, S.A. Watson & P.E. Ramstad (Eds.), American Association of Cereal Chemists, St. Paul, pp. 53–82.

[18] Ritchie, S.W. & Hanway, J.J. (1982). How a Corn Plant Develops. Iowa State University, Ames, IA.

[19] Sekhon, R.S. et al. (2011). Maize gene atlas developed by RNA sequencing and comparative evaluation of transcriptomes based on RNA sequencing and microarrays. PLOS ONE, 6(1), e17980.

[20] MONCEL, M. Méthodes physiques d'analyse en métallurgie. Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques, (M260), M260-1 ,(1991)., (n.d.).

[21] Bouchaala, N. (2017). *Etude des propriétés structurale et physico-chimique des systèmes Nd-Fe-Co* (Doctoral dissertation, Université Paris-Est; Université de Sfax. Faculté des sciences).

[22] Ajroudi, L. (2011). *Ferrites de cobalt nanostructurés; élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques* (Doctoral dissertation, Université de Toulon; Université de Tunis. Faculté des sciences de Tunis).

[23] Wojtkowiak, B.; Chabanel, M. Spectrochimie Moléculaire; Technique et documentation Paris, 1977, (n.d.).

[24] 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.

[25] Ropiquet, M. (2024). *Les croûtes noires des monuments, des archives de la pollution atmosphérique ancienne* (Doctoral dissertation, Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne-Paris 12).

[26] I. Ibrahim, I.O. Ali, T.M. Salama, A.A. Bahgat, M.M. Mohamed, Synthesis of magnetically recyclable spinel ferrite (MFe2O4, M=Zn, Co, Mn) nanocrystals engineered by sol gel-hydrothermal technology: High catalytic performances for nitroarenes reduction, Appl. Catal. B Environ. 181 (2016) 389–402.

[27] M. Bomio, P. Lavela, J.L. Tirado, Electrochemical evaluation of CuFe2O4 samples obtained by sol–gel methods , J.Solid State Electrochem. 12 (2008) 729–737.

[28] Salahshoori, I., Wang, Q., Nobre, M. A. L., Mohammadi, A. H., Dawi, E. A., Khonakdar, H. A. (2024). Molecular simulation-based insights into dye pollutant adsorption: a perspective review. Advances in Colloid and Interface Science, 333, 103281.

[29] Meng, P., Zhang, T., Su, Y., et al. (2024). Cellulose-based materials in the treatment of wastewater containing heavy metal pollution: recent advances in quantitative adsorption mechanisms. Industrial Crops and Products, 217, 118825.

[30] Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. Physical Review, 136(3B), B864–B871.

[31] Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical Review, 140(4A), A1133–A1138.

[32] Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. The Journal of Chemical Physics, 98(7), 5648–5652.

[33] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Physical Review B, 37(2), 785–789.

[34] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. The Journal of Chemical Physics, 132(15), 154104.

[35] Grimme, S., Ehrlich, S., Goerigk, L. (2011). Effect of the damping function in dispersion-corrected density functional theory. Journal of Computational Chemistry, 32(7), 1456–1465.

[36] Stewart, J. J. P. (2007). Optimization of parameters for semiempirical methods V: modification of NDDO approximations and application to 70 elements. Journal of Molecular Modeling, 13(12), 1173–1213.

[37] Barone, V., Cossi, M. (1998). Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. The Journal of Physical Chemistry A, 102(11), 1995–2001.

[38] Cossi, M., Rega, N., Scalmani, G., Barone, V. (2003). Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. Journal of Computational Chemistry, 24(6), 669–681.

[39] Parr, R. G., Szentpály, L. v., Liu, S. (1999). Electrophilicity index. Journal of the American Chemical Society, 121(9), 1922–1924.

[40] Parr, R. G., Pearson, R. G. (1983). Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. Journal of the American Chemical Society, 105(26), 7512–7516.

[41] Parr, R. G., Yang, W. (1984). Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. Journal of the American Chemical Society, 106(14), 4049–4050.

[42] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., et al. (2016). Gaussian 16, Revision C.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT.

[43] Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R., Pople, J. A. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. The Journal of Chemical Physics, 72(1), 650-654.

[44] Hariharan, P. C., Pople, J. A. (1973). The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. Theoretica Chimica Acta, 28(3), 213-222.

[45] Sellaoui, L., Mendoza-Castillo, D. I., Reynel-Ávila, H. E., Ávila-Camacho, B. A., Díaz-Muñoz, L. L., Ghalla, H., Bonilla-Petriciolet, A., Ben Lamine, A. (2019). Understanding the adsorption of Pb^{2+}, Hg^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solution on a lignocellulosic biomass char using advanced statistical physics models and density functional theory simulations. Chemical Engineering Journal, 365, 305-316.

[46] Khnifira, M., Boumya, W., Atarki, J., Sadiq, M., Abdennouri, M., Barka, N. (2024). Density Functional Theory analysis and molecular dynamic simulation to understand the mechanism of hazardous dyes adsorption onto cellulose in aqueous solution. International Journal of Biological Macromolecules (2024), disponible en ligne (PII : S0141813024077791).

[47] Landín-Sandoval, V. J., Mendoza-Castillo, D. I., Seliem, M. K., Mobarak, M., Villanueva-Mejía, F., Bonilla-Petriciolet, A., Navarro-Santos, P., Reynel-Ávila, H. E. (2021). Physicochemical analysis of multilayer adsorption mechanism of anionic dyes on lignocellulosic biomasses via statistical physics and density functional theory. Journal of Molecular Liquids, 322, 114511.

[48] Raval, N. P., Shah, P. U., Shah, N. K. (2017). Malachite Green « a cationic dye » and its removal from aqueous solution by adsorption. Applied Water Science, 7(7), 3407-3445.

[49] Hasanudin, K., Hashim, P., Mustafa, S. (2012). Corn silk (Stigma maydis) in healthcare: a phytochemical and pharmacological review. Molecules, 17(8), 9697-9715.

[50] Scheller, H. V., Ulvskov, P. (2010). Hemicelluloses. Annual Review of Plant Biology, 61, 263-289.

[51] Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., et al. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. Chemosphere, 125, 70-85.

[52] Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., et al. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. Chemosphere, 99, 19-33.

[53] Boys, S. F., Bernardi, F. (1970). The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. Molecular Physics, 19(4), 553-566.

Chapitre III

Matériels Et Méthodes

III.1. Introduction

Ce chapitre présente les méthodologies expérimentales mises en œuvre ainsi que les dispositifs analytiques utilisés dans le cadre de l'étude de l'élimination du vert de malachite (VM) en solution aqueuse par biosorption. Les biosorbants étudiés sont constitués des enveloppes et des fibres issues de *Zea Mays*. Les protocoles de collecte, de préparation et de conditionnement de ces matériaux lignocellulosiques sont détaillés afin de garantir leur reproductibilité et leur efficacité adsorbante.

La quantification du vert de malachite en solution est assurée par spectrophotométrie UV-Visible, dont les principes et les conditions opératoires sont exposés. L'évaluation des performances des biosorbants repose sur l'étude des paramètres influençant le processus d'adsorption, notamment le temps de contact, la concentration initiale du colorant et les conditions expérimentales optimales. Par ailleurs, l'analyse des cinétiques d'adsorption est réalisée afin d'identifier les mécanismes gouvernant l'interaction entre le colorant et les biosorbants étudiés.

III.2. Matériels et méthodes

III.2.1. Préparation du biosorbant

A. Prétraitement et lavage : Les enveloppes et les fibres de Zea Mays ont été Soigneusement triées afin d'éliminer les impuretés macroscopiques. Elles ont ensuite été lavées dans un premier temps à l'eau du robinet pour éliminer les poussières, puis rincées abondamment à l'eau distillée pour éliminer les ions et les débris solubles résiduels.

B. Séchage : La biomasse lavée a été séchée à température ambiante, à l'abri de la lumière et de l'humidité pendant 20 jours, jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

C. et tamisage : La matière sèche a été finement broyée à l'aide d'un broyeur mécanique. La poudre obtenue a ensuite été fractionnée à l'aide d'un tamis de granulométrie définie, permettant d'isoler une fraction homogène prête à l'emploi.

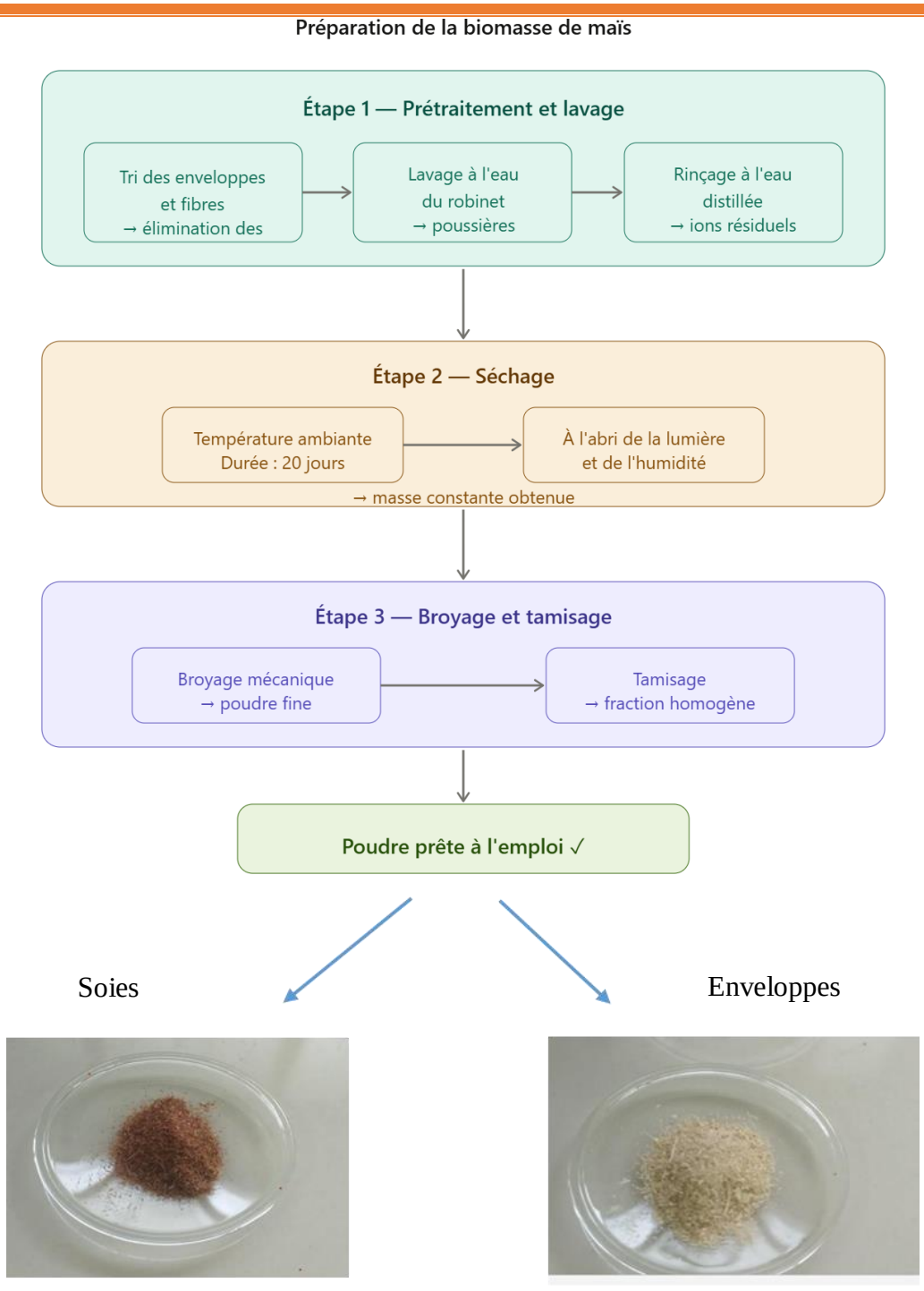


Figure III.1 : protocole de préparation de la biomasse de maïs

III.2.2. Protocole de synthèse d'un bioadsorbant par calcination:

1-La préparation du bioadsorbant à partir de biomasse (enveloppes et fibres de maïs) est réalisée par traitement thermique sous atmosphère contrôlée selon les étapes suivantes :

- Préparation de la charge conditionnement: Pesée d'une masse précise d'enveloppes et de fibres de maïs préalablement séchées et broyées.
- Conditionnement thermique: Introduction de l'échantillon de biomasse dans un creuset adapté, puis transfert dans un four à moufle.

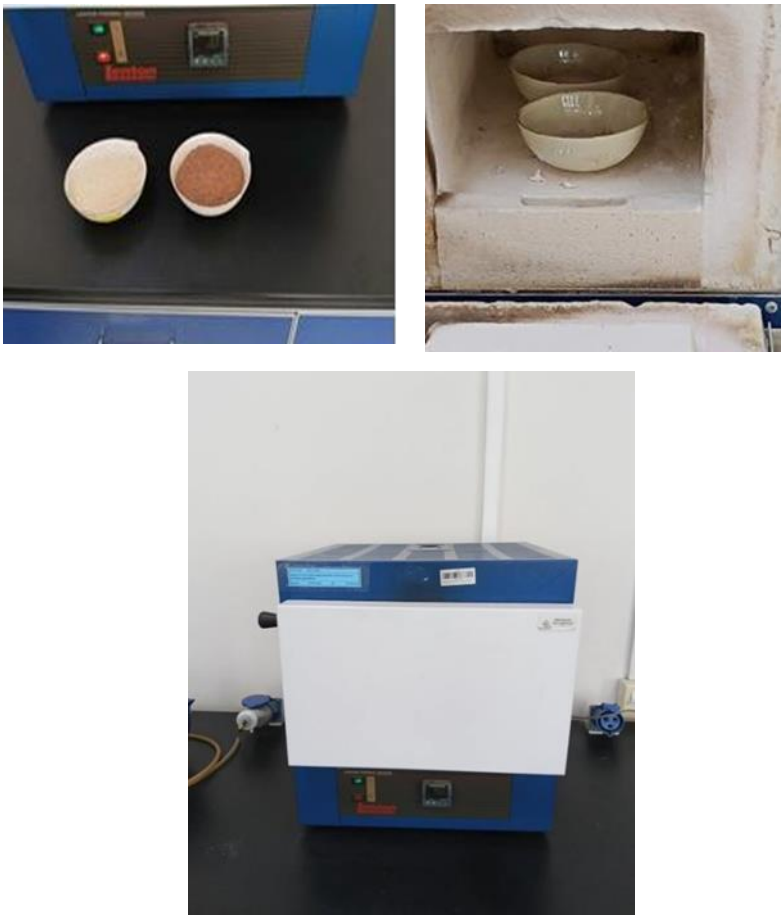


Figure III.2: les étapes de preparation d'un bioadsorbant par calcination.

2 - Programme de pyrolyse et calcination rampe de température: Chauffage progressif avec un gradient thermique de 100 °C par heure. Palier final maintien de la température à 600 °C jusqu'à calcination complète de la matière organique.

3- Refroidissement: abaissement de la température jusqu'à l'ambiante, suivi d'un stockage du bioadsorbant dans un dessicateur avant caractérisation.



Figure III.3: stockage de l'enveloppe à droit : soie de maïs, à gauche

III.2.3. Préparation de l'adsorbat

Le vert de malachite est un colorant organique de la famille des triarylméthanes. Malgré son nom, il ne contient pas de minéral de malachite (qui est un carbonate de cuivre) ; le nom découle uniquement de sa couleur vert intense similaire.

En raison de sa stabilité chimique et de sa toxicité environnementale, le vert de malachite est fréquemment utilisé comme molécule modèle dans les études de traitement des eaux usées industrielles. De nombreuses recherches en chimie des matériaux se concentrent sur son élimination par adsorption à l'aide de biosorbants ou de sous-produits agricoles valorisés **[1].**

A. Structure Chimique

Le vert de malachite existe principalement sous deux formes en solution, selon le pH : la forme cationique chromogène (active et colorée) et la forme carbinol base (incolore, dite forme *leuco*).

- **Formule brute :** C23H25N2+ (pour le cation)

- **Masse molaire :** 329,46 g/mol (cation) ; souvent commercialisé sous forme de sel d'oxalate (929,02 g/mol) ou de chlorure (364,91 g/mol).
- **Structure :** Il est composé d'un carbone central sp^2 lié à deux groupements p-diméthylaminophényle e un groupement phényle. La délocalisation de la charge positive sur le système conjugué des cycles aromatiques est responsable de sa forte absorption dans le spectre visible. **[2]**.

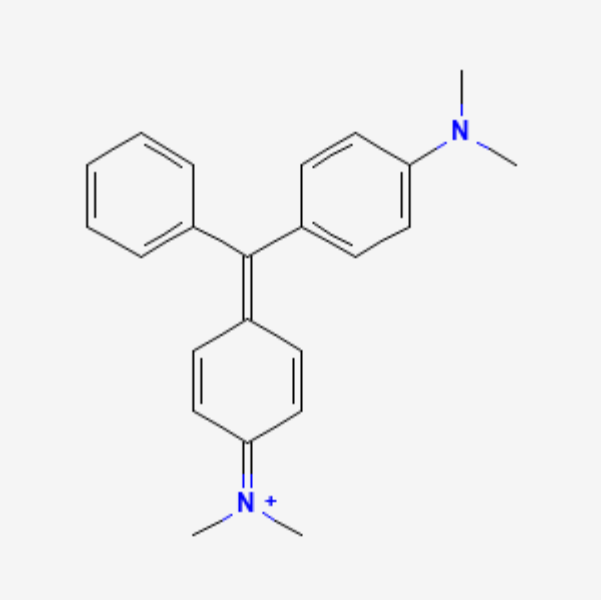


Figure III.4: structure chimique du vert de malachite **[2].**

B. Propriétés Physico-Chimiques

Le vert de malachite se présente sous forme de cristaux verts à reflets métalliques, très solubles dans l'eau et l'éthanol. **[3].**

Tableau III.1: Propriétés Physico-Chimiques du vert de malachite **[3].**

Propriété	Valeur / Description
Aspect	Poudre ou cristaux vert foncé avec un éclat métallique
Point de fusion	112 - 114 °C (forme oxalate)
Formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Masse molaire	364,9 g/mol
Solubilité dans l'eau	élevée (forme chlorure)
λmax (absorption)	~ 617–620 nm
pKa	~ 6,9 (forme basique/ionique)
Stabilité	instable à la lumière (photodégradation)

C. Utilisations du Vert de Malachite

Bien que son usage soit de plus en plus restreint en raison de sa toxicité et de ses effets potentiellement cancérigènes, le vert de malachite reste un composé clé dans plusieurs domaines **[4].**

✓ **Aquaculture et Aquariophilie**

C'est un **antifongique** et **antiparasitaire** extrêmement efficace. Il est utilisé pour traiter les infections de l'eau douce chez les poissons et leurs œufs (notamment contre le parasite *Ichthyophthirius multifiliis*, responsable de la maladie des points blancs).

✓ **Industrie Textile et Papetière**

Historiquement, il s'agit d'un colorant direct pour la soie, la laine, le coton (mordançé), le cuir et le papier. Sa forte intensité colorante en fait un agent économique, bien que sa résistance à la lumière soit modérée.

✓ **Microbiologie (Coloration et Milieux de culture)**

- **Coloration de Schaeffer-Fulton :** Utilisé comme colorant primaire pour mettre en évidence les endospores bactériennes (les spores apparaissent vertes tandis que le corps cellulaire est contre-coloré en rose par la safranine).

- **Milieux sélectifs :** Introduit dans des milieux de culture (comme le milieu de Löwenstein-Jensen pour l'isolement de *Mycobacterium tuberculosis*) pour inhiber la croissance des bactéries Gram-positives contaminantes.

✓ **Molécule Modèle pour l'Adsorption et le Traitement des Eaux**

En chimie de l'environnement et en génie des procédés, le vert de malachite est massivement utilisé comme polluant modèle. Lors de recherches sur l'épuration des eaux (notamment pour tester l'efficacité de nouveaux biosorbants, de charbons actifs ou de nanomatériaux), il sert de référence pour évaluer la capacité d'adsorption d'un matériau. Sa concentration résiduelle se mesure très facilement et avec une grande précision par **spectrophotométrie UV-Visible** à sa longueur d'onde maximale d'absorption **[5].**

III.2.3.1. Méthode d'analyse de vert de malachite (VM)

Une solution mère de vert de malachite à une concentration de 20ppm est préparée par dissolution quantitative de 20mg de colorant pur, préalablement pesés à l'aide d'une balance analytique de précision. La poudre est dissoute dans un volume minimal d'eau distillée, transférée de manière quantitative dans une fiole jaugée de 1L puis ajustée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée avant homogénéisation est sous agitation pendent 1h.

a. Courbe d'étalonnage de vert de malachite (VM)

Les solutions filles étalons sont obtenues par dilution géométrique de la solution mère. Différents volumes de cette solution mère sont prélevés avec précision (à l'aide de pipettes jaugées de classe A) et complétés avec de l'eau distillée dans des fioles jaugées de volumes définis, conformément à la loi de conservation de la matière :

$$C_{mère}V_{prélevé} = C_{fille}V_{final}$$



Figure III.5 : la dissolution de vert de malachite

L'absorbance (A) de chaque solution étalon est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible réglé à la longueur d'onde de convergence maximale du vert de malachite, soit **λmax= 617nm** après réalisation du blanc optique avec de l'eau distillée.

La courbe d'étalonnage est ensuite construite en traçant l'absorbance en fonction de la concentration du colorant (A= f(C)). L'application d'une régression linéaire par la méthode des moindres carrés permet de vérifier la conformité à la loi de Beer-Lambert (A = k C)) et de valider la linéarité du domaine d'analyse via le coefficient de détermination ($R^2 \geq 0{,}995$). les résultats sont mentionnés dans la chapitre IV.

III.3. Description des essais d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de transfert de masse où un soluté liquide (le vert de malachite) se fixe sur la surface poreuse d'un solide (le biosorbant). Ce mécanisme repose sur des interactions physiques (physisorption) ou chimiques (chimisorption) entre les groupements fonctionnels de la plante et le colorant.

L'objectif de ce travail est d'optimiser les conditions opératoires favorisant une adsorption maximale du vert de malachite (VM) en solution aqueuse, en utilisant un biosorbant issu de déchets de *Zea Mays* (maïs). Afin d'évaluer les performances de ce matériau écoresponsable, plusieurs séries d'essais ont été

réalisées pour étudier l'influence de paramètres clés : le temps de contact, la masse de l'adsorbant et le pH de la solution de traitement.

Pour mener à bien ces investigations, il a d'abord été nécessaire de sélectionner une masse optimale de plante naturelle garantissant le meilleur rendement d'adsorption. À cet effet, les protocoles expérimentaux ont été standardisés en introduisant une quantité fixe de (m = 0,3 g) de biosorbant dans un volume de (200 ml) de solution de vert de malachite. Cette configuration initiale sert de base de référence pour l'étude comparative des différents facteurs d'influence

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

L'adsorbant utilisé	*Les conditions opératoires*	*Etude de l'adsorption*		
		Effet du pH	***Effet de la quantité d'adsorbant***	***Effet de temps de contact***
Les enveloppes et les fibres de Zea Mays	V= 200 ml m_{ad}= 0.3g t = 180min C_0= 20 ppm	4.6.8.10	m(g) = 0.05 0.1-0.2-0.3-0.4	V= 200 ml C_0= 20 ppm 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 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.4.

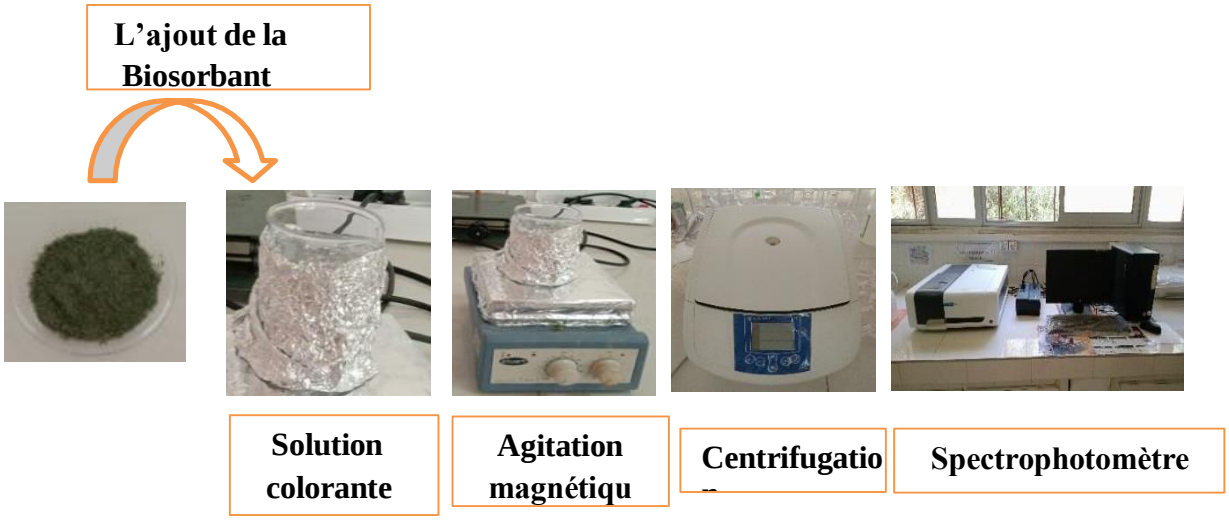


Figure III.6 : Un schéma explicatif des différentes étapes de la manipulation de MG sur le biosorbant.

III.4. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption de colorant par la plante Zea Mays (enveloppe et fibre) permet de dterminer la capacité maximale d'adsorption du matériau vis-à-vis de polluant. Pour ce fait, nous avons préparé des échantillons (200ml). Les conditions opératoires utilisées sont celles qui ont donné de meilleures adsorptions dans l'étude des effets de certains paramètres.

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] Crini, G. "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review." *Bioresource Technology*, 97(9), 1061-1085 (2006).

[2] Sharma, S., & Bhende, M. An overview: Non-toxic and eco-friendly polysaccharides-its classification, prop erties, and diverse applications. Polymer Bulletin, 81(14), 12383–12429 (2024).

[3] Ranote S, Chauhan S, Kumar K et al Pine needles, a forest waste biomass, driven biosorbent for malachite green dye. Bio mass Convers Biorefinery 14:25885–25899 (2024)

[4] Jalili Naghan, D., Azari, A., Mirzaei, N., Velayati, A., Amini Tapouk, F., Adabi, S., & Sharafi, K. Parameters effecting on photocatalytic degradation of the phenol from aqueous solutions in the presence of ZnO nanocata lyst under irradiation of UV-C light. Bulgarian Chemical Communications, 47, 14–18 (2015).

[5] 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 présentons les résultats obtenus à la suite de la caractérisation de la plante du Maïs ainsi que du colorant GM. Nous exposons ensuite l'efficacité des différents adsorbants issus du Maïs (enveloppe, Soies, ainsi que les biochars dérivés de l'enveloppe et des soies) préparés pour l'élimination du polluant par adsorption.

Par ailleurs, l'influence de divers paramètres opératoires a été étudiée afin d'optimiser le processus d'adsorption. Une modélisation des données expérimentales est également réalisée dans le but d'identifier le modèle le plus approprié pour décrire le phénomène étudié, en s'appuyant sur les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

Enfin, nous présentons les paramètres cinétiques optimaux de l'adsorption, en considérant les modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre.

IV.2. Résultats d'analyse des colorants étudiés

IV.2.1. 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 (λmax) 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.1).

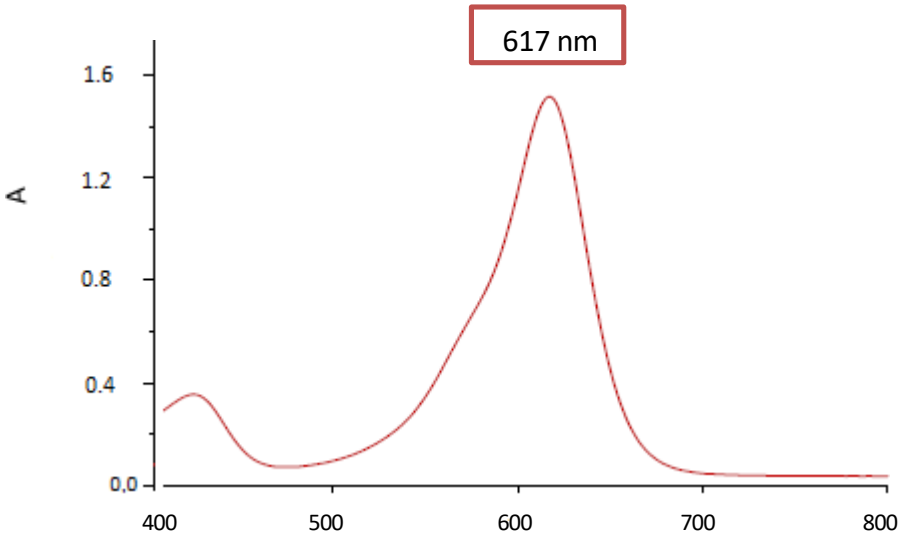


Figure IV.1: La longueur d'onde maximale du VM.

D'après les résultats donnés par notre spectrophotomètre, la longueur d'onde maximale est égale à λmax = 617 nm. Le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée a été déterminé par la courbe d'étalonnage (figure IV.2).

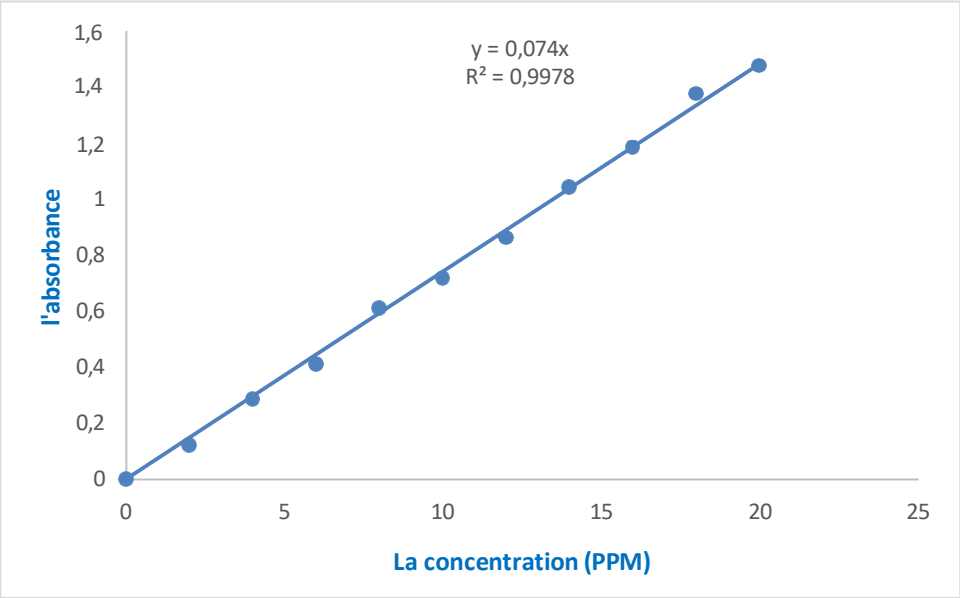


Figure IV.2: La courbe d'étalonnage de VM.

IV.3. Caractérisation des biosorbants 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)

A. Soies de maïs (corn silk)

Un diffractomètre analytique à rayons X a été utilisé pour obtenir les diagrammes de diffraction des rayons X à l'aide d'un tube à rayons X muni d'une anode en cuivre (Cu). L'échantillon de poudre et de biochar de la soie de maïs ont été compacté fermement à l'aide d'une lame de verre et d'un porte-échantillon en aluminium. Les analyses ont été réalisées à une vitesse de balayage de 4°/min, sous une intensité de 30 mA et une tension de 40 kV, avec un angle de diffraction (2θ) variant de 4° à 80°.

Le coefficient de corrélation de la méthode était supérieur à 0,998. L'exactitude et la précision de la méthode, évaluées à l'aide de l'écart-type relatif (%RSD), se situaient entre 0,30 et 1,8 %. La

reproductibilité instrumentale était de 0,76 %RSD et la reproductibilité intra-journalière de 0,85 %RSD, ce qui confirme la validité et la fiabilité de la méthode utilisée.

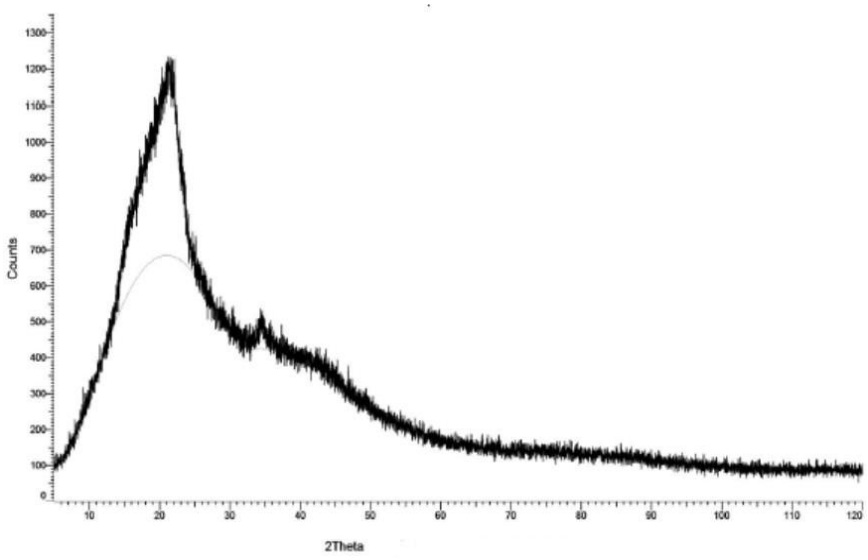


Figure IV.3: Diagramme de diffraction des rayons X (XRD) de la poudre de soie de maïs.

L'indice de cristallinité fait référence au degré d'organisation structurale d'un matériau. Dans la biomasse, la cellulose est le seul composant cristallin, tandis que l'hémicellulose et la lignine sont des composants amorphes.

La forme cristalline ou amorphe des poudres sèches est déterminée à l'aide de la diffraction des rayons X (XRD). Une substance cristalline présente généralement plusieurs pics distincts traduisant un état hautement ordonné, tandis que les molécules d'un produit amorphe donnent lieu à des bandes diffuses et désorganisées. Comme le montre le spectre de diffraction XRD de la poudre de soie de maïs (Figure VI .3), les pics ne sont pas bien définis et un seul pic est observé à **2θ = 21,5°**. Cette observation confirme le caractère essentiellement amorphe de la poudre de soie de maïs.

B. Biochar des Soies de maïs (corn silk biochar)

Cette analyse a été réalisée afin d'examiner la structure cristalline et d'estimer la taille des cristallites du biochar de soie de maïs, L'ensemble des résultats de diffraction des rayons X est présenté à la Figure VI.4.

Les pics caractéristiques observés à 2θ = 26,57°, 31,23° et 40,51° correspondent aux plans cristallographiques (002), (040) et (100), tels qu'observés dans le diagramme de diffraction des rayons X du biochar élaboré à 600 °C.

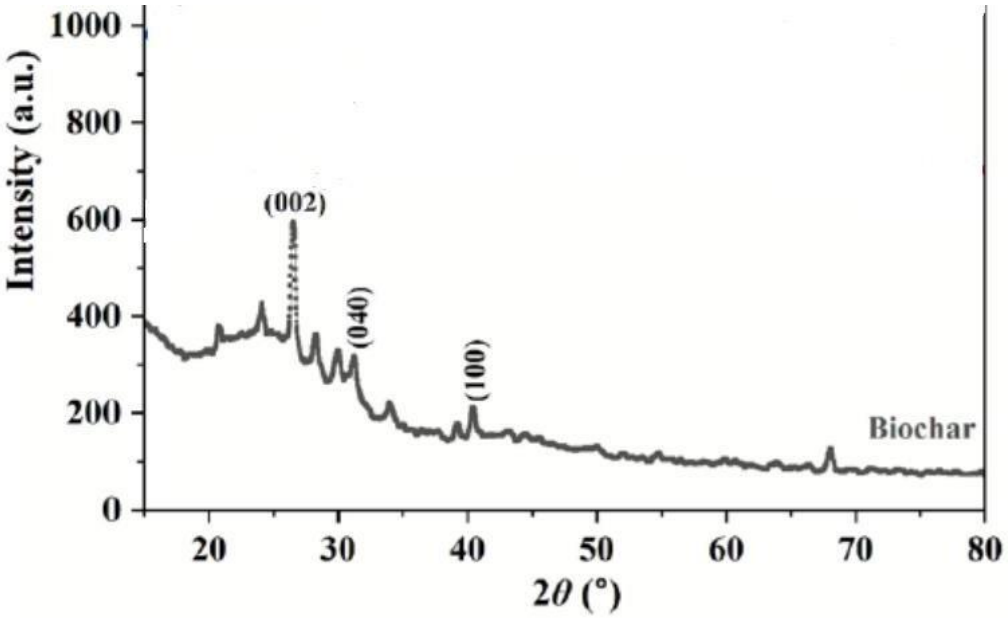


Figure IV.4: Diagramme de diffraction des rayons X (XRD) de la biochar de soie de maïs.

IV.3. 2. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge

A. Soies de maïs (corn silk)

La poudre de soie de maïs séchée a été soumise à une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) à l'aide d'un spectromètre FTIR Shimadzu 8400S, équipé d'un séparateur de faisceau en bromure de potassium (KBr). Pour l'analyse qualitative, environ 5 mg d'échantillon ont été mélangés à 5 mg de KBr .

Les mesures ont été réalisées dans une plage spectrale comprise entre 400 et 4000 cm^{-1}, avec une résolution maximale de 0,85 cm^{-1}. Les spectres obtenus ont été interprétés conformément aux recommandations de Stuart pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques.

Le coefficient de corrélation obtenu était de 0,995, ce qui témoigne de la bonne linéarité de la méthode analytique. Par ailleurs, l'écart-type relatif (%RSD) mesuré était de 0,97 %, indiquant une excellente précision et une bonne exactitude des analyses réalisées.

Cette approche a permis d'identifier les principaux groupes fonctionnels présents dans la poudre de soie de maïs et de caractériser sa composition chimique à partir des bandes d'absorption infrarouges associées aux différentes biomolécules constitutives.

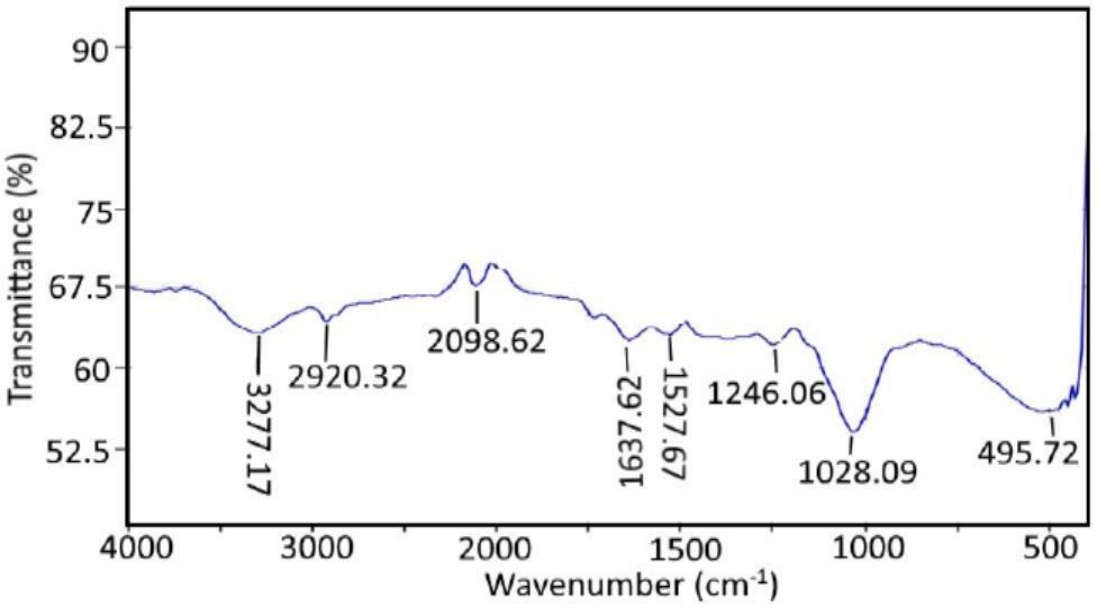


Figure IV.5: Spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de la poudre de soie de maïs.

La Figure IV.5 présente les modes vibrationnels et rotationnels des différents groupes fonctionnels présents dans la poudre de soie de maïs.

Une bande d'absorption intense observée à 3277,17 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation (stretching) des liaisons N–H. La bande située à 2920,32 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C–H, indiquant l'existence d'interactions intra- et intermoléculaires au sein des chaînes de polysaccharides.

La présence de groupements N–H est également mise en évidence par une bande d'absorption à 1637,62 cm^{-1}, témoignant de la présence de protéines dans la poudre de soie de maïs.

L'absorption observée à 1246,06 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation asymétrique des groupes carbonyle (**C=O**). Enfin, les bandes situées à 1028,09 cm^{-1} suggèrent que les unités glucidiques sont majoritairement présentes sous forme pyranose.

Ces résultats confirment la présence de composés protéiques et polysaccharidiques dans la poudre de soie de maïs, ainsi que la diversité des groupes fonctionnels contribuant à ses propriétés biochimiques

IV.3. 3. Analyse MEB-EDS de la soie de maïs

Sur la base d'un grand nombre de résultats issus de recherches scientifiques dans lesquelles l'analyse MEB (microscopie électronique à balayage) de différents biosorbants a été réalisée, la soie de maïs a été étudiée.

La morphologie de surface de l'échantillon de soie de maïs est présentée à la Figure VI.6.

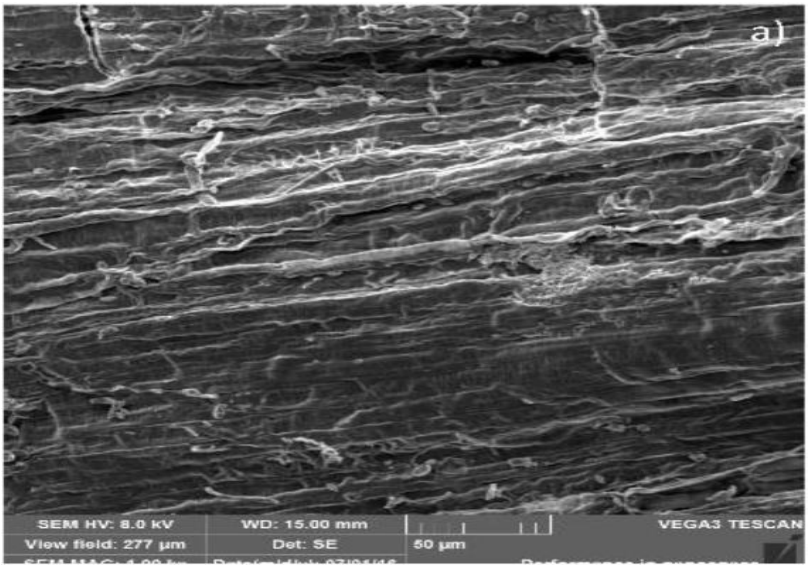
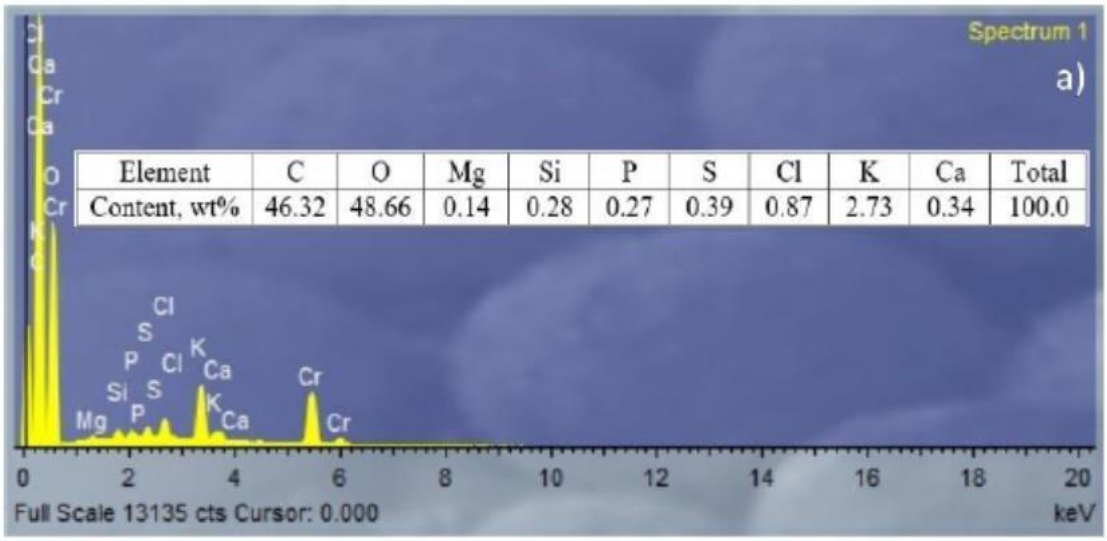


Figure IV.6: Micrographies MEB de l'échantillon de soie de maïs.

La Figure VI.6 présente une micrographie de la surface de la soie de maïs. Des macropores ainsi que des cavités sont visibles sur l'image. La présence de macropores et de cavités de grande taille facilite le déplacement de la phase aqueuse à travers la structure de la soie de maïs et favorise la diffusion interne.

Les cavités et macropores de la soie de maïs présentent une orientation chaotique et irrégulière, et leurs ouvertures possèdent également des formes irrégulières, comme illustré dans la Figure VI.6.

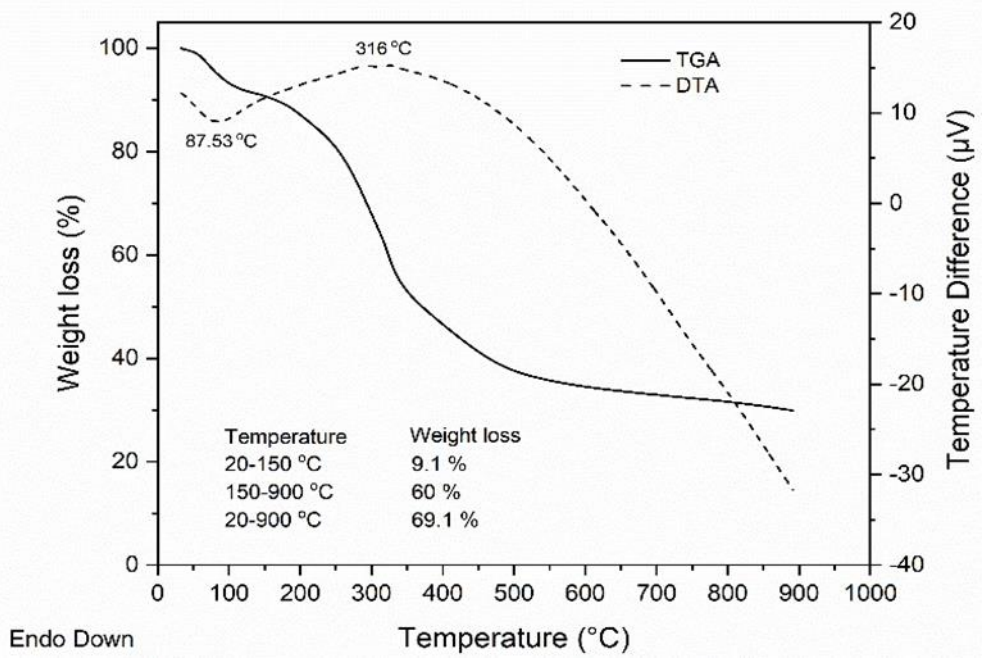
Les spectres EDS de l'échantillon de soie de maïs et présenté à la Figure VI.7. Comme on peut le constater, le spectre EDS indique une teneur élevée en ions métalliques alcalins et alcalino-terreux, notamment Ca, K et Mg.



Figures IV.7: Analyse EDS de l'échantillon de soie de maïs.

IV.3. 4. Analyse DTA-TGA de la soie de maïs

L'analyse DTA-TGA de la soie de maïs a été réalisée afin de déterminer la stabilité thermique du biosorbant. Un échantillon de 4 mg de soie de maïs a été chauffé à une vitesse constante de 10 °C/min dans une plage de température allant de 20 °C à 900 °C, et les résultats obtenus sont présentés à la Figure VI.8.



Figures IV.8: Analyse DTA-TGA de l'échantillon de soie de maïs

La Figure VI.8 présente les profils DTA et TGA de la soie de maïs. La courbe TGA indique une perte de masse de 9,1 % dans l'intervalle de température de 20 à 150 °C, attribuée à l'élimination de l'eau physiquement adsorbée dans l'échantillon. Ce processus est accompagné d'un pic exothermique sur la courbe DTA, présentant un minimum à 87,53 °C.

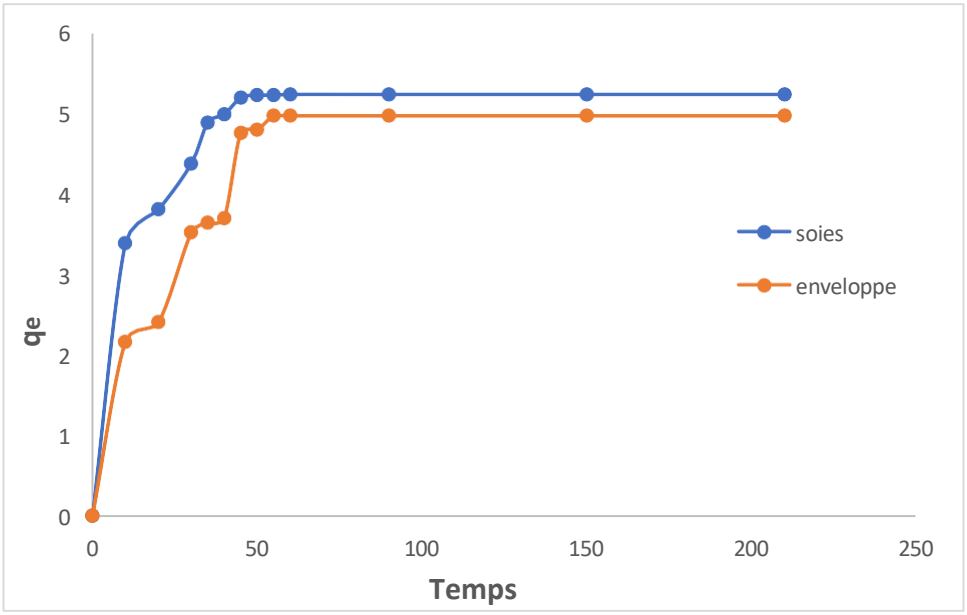
Par ailleurs, dans l'intervalle de 150 à 900 °C, la courbe TGA montre une perte de masse d'environ 60 %, qui peut être attribuée à la dégradation des composants lignocellulosiques présents dans la soie de maïs, ainsi qu'à la formation de produits volatils tels que CO, CO_2 et autres. Cette étape est associée à un pic exothermique sur la courbe DTA, avec un maximum à 316 °C. La perte de masse totale sur l'ensemble de la plage de température (20 à 900 °C) est de 69,1 %.

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

IV.4.1. Evaluation des performances des soies et enveloppes de maïs

L'évaluation des performances adsorbants des soies et des enveloppes de maïs vis-à-vis du vert de malachite a été réalisée à travers la détermination de la capacité d'adsorption (q, $mg \cdot g^{-1}$) et du rendement d'élimination (%). Les résultats obtenus montrent que les deux biomatériaux présentent une affinité notable pour ce colorant cationique, traduisant leur potentiel en tant qu'adsorbants biosourcés. La quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale du colorant jusqu'à l'atteinte de l'équilibre, témoignant de l'occupation progressive des sites actifs disponibles à la surface des adsorbants. Par ailleurs, le rendement d'élimination du vert de malachite demeure élevé dans les conditions optimales expérimentales, ce qui reflète l'efficacité des groupes fonctionnels présents sur les soies et les enveloppes de maïs dans les mécanismes d'interaction avec les molécules du colorant. Ces résultats confirment l'intérêt de ces résidus agricoles comme alternatives écologiques, économiques et durables pour le traitement des eaux contaminées par les colorants organiques.

La figure IV.9 montre la variation de la concentration de vert de malachite en fonction du temps pour les deux biosorbants.



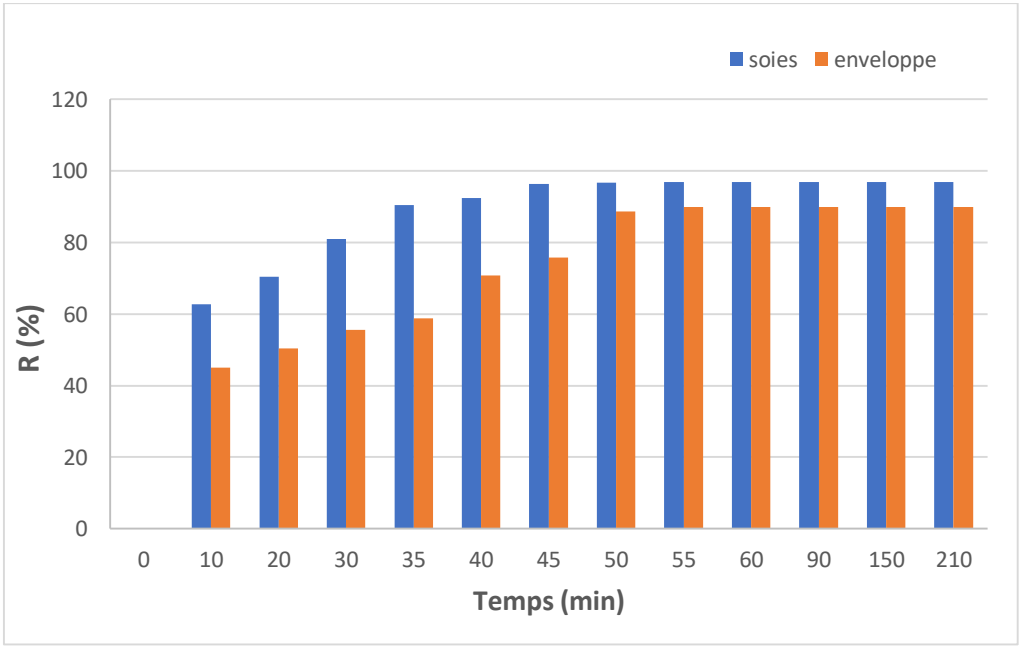


Figure IV .9 variation de concentration de solutio VM en fonction du temps sur les soies et l'enveloppe de maïs

Les courbes cinétiques de l'élimination du vert de malachite (VM) par les soies et les enveloppes de maïs révèlent une adsorption rapide au cours des premières minutes de contact, suivie d'un ralentissement

progressif jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. Cette phase initiale rapide est due à la présence d'un grand nombre de sites actifs libres à la surface des adsorbants, favorisant la fixation des molécules du colorant.

Les résultats montrent qu'environ 96,292 % du VM ont été éliminés par les soies de maïs après 45 min de contact, tandis que les enveloppes de maïs n'ont permis d'éliminer que 86,85 % du colorant dans les mêmes conditions. Cette différence de performance peut être attribuée à une plus grande disponibilité des sites d'adsorption et à une meilleure accessibilité des groupes fonctionnels présents à la surface des soies de maïs. Par ailleurs, l'équilibre d'adsorption est atteint après 45 min pour les soies de maïs et après 55 min pour les enveloppes de maïs, ce qui indique une cinétique d'adsorption plus rapide pour les soies. Au-delà de ces temps de contact, la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination deviennent pratiquement constants en raison de la saturation progressive des sites actifs et de l'établissement d'un équilibre dynamique entre les phénomènes d'adsorption et de désorption. Ces résultats confirment que les soies de maïs constituent un adsorbant plus efficace que les enveloppes de maïs pour l'élimination du vert de malachite en solution aqueuse.

IV.4.2. Paramètres affectant l'adsorption du (VM)

IV.4.2.1. Effet de la masse des biosorbants

L'effet de la masse des soies et enveloppes de maïs sur l'adsorption du (VM) est représenté sur la figure VI.10.

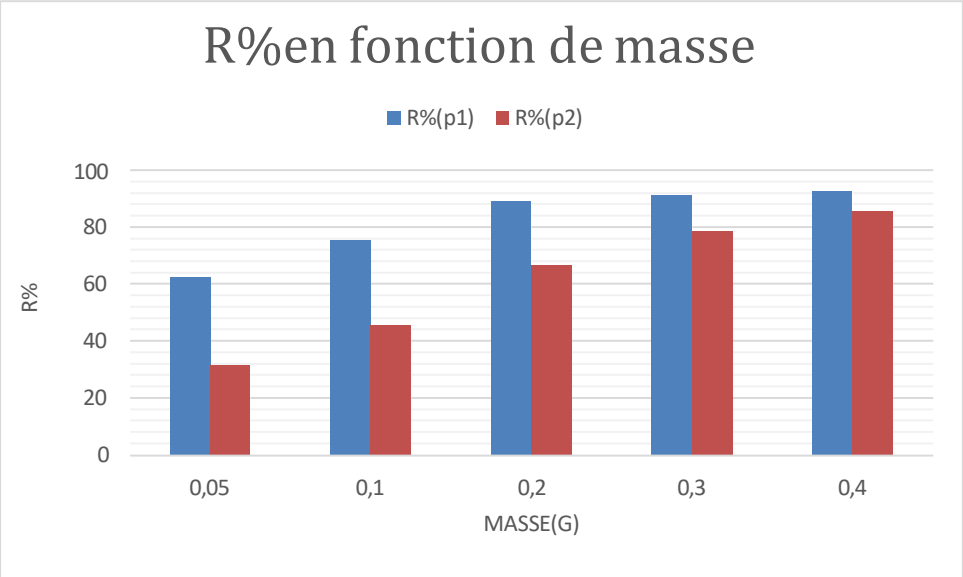


Figure IV.10 : Variation du pourcentage d'élimination du (VM) en fonction de la masse.

L'augmentation de la masse de l'adsorbant exerce un effet direct sur le rendement d'adsorption en augmentant le nombre total de sites actifs disponibles pour la fixation des molécules du polluant. Comme le montre la figure, lorsque la masse de la soie (P1) et de l'enveloppe (P2) augmente de 0,05 g à 0,40 g, le rendement d'élimination s'améliore considérablement. Pour la soie, le rendement passe de 62 % à 92 %,

tandis que pour l'enveloppe, il augmente de 31 % à 85 %. À faible masse, la quantité d'adsorbant est insuffisante pour fournir un nombre adéquat de sites de fixation, ce qui limite l'interaction entre l'adsorbant et les molécules présentes dans la solution. En augmentant la masse, la surface spécifique totale exposée au milieu augmente, ce qui favorise la diffusion des molécules vers les sites actifs et améliore leur capture. Cette augmentation traduit également une meilleure disponibilité des groupes fonctionnels responsables des interactions physicochimiques telles que les forces électrostatiques, les liaisons hydrogène ou les interactions de Van der Waals.

L'effet de la masse est particulièrement marqué entre 0,05 g et 0,20 g, où l'on observe une forte augmentation du rendement pour les deux adsorbants. Cette zone correspond à une disponibilité croissante des sites d'adsorption qui permet de retenir une plus grande quantité de polluant. Entre 0,20 g et 0,30 g, l'augmentation du rendement se poursuit mais avec une pente plus faible, indiquant que la majorité des molécules adsorbables sont déjà captées. Au-delà de 0,30 g, le système tend progressivement vers un état d'équilibre où l'ajout de nouvelles quantités d'adsorbant n'entraîne qu'une amélioration limitée du rendement. Ce phénomène est généralement attribué à la diminution de la concentration résiduelle du polluant dans la solution ainsi qu'à la saturation progressive des sites les plus énergétiques.

La différence observée entre la soie et l'enveloppe montre que la soie possède une capacité d'adsorption plus élevée sur l'ensemble de la gamme de masses étudiées. Cette performance supérieure peut être liée à une structure plus poreuse, une surface spécifique plus importante ou une plus grande abondance de groupes fonctionnels capables d'interagir avec les molécules adsorbées. L'enveloppe suit la même tendance mais avec des rendements plus faibles, ce qui suggère un nombre de sites actifs moins élevé ou une affinité plus faible vis-à-vis du polluant. Globalement, ces résultats démontrent que la masse de l'adsorbant constitue un paramètre essentiel du procédé d'adsorption et que l'augmentation de cette masse améliore l'efficacité d'élimination jusqu'à l'obtention d'une valeur optimale située autour de 0,30–0,40 g, où le rendement devient pratiquement constant en raison de l'approche de l'équilibre d'adsorption.

IV.4.2.2. Effet du pH initial de la solution du vert de malachite

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.

La figure ci-dessous présente les résultats de la variation du rendement d'élimination du VM en fonction du pH.

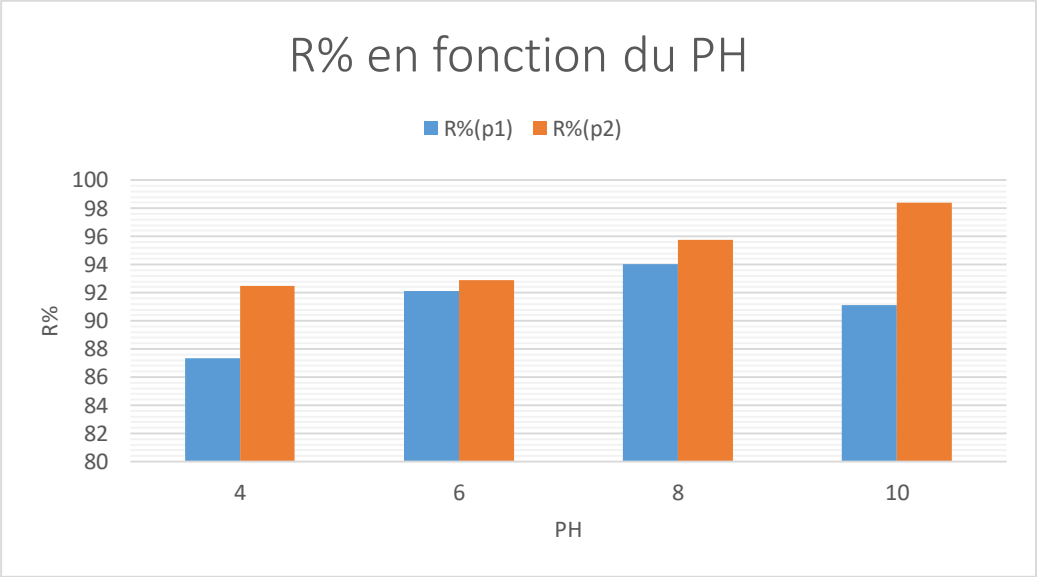


Figure IV.11 : Effet du pH sur l'adsorption du (VM) sur les soies et l'enveloppes de maïs

La figure montre que le pH influence significativement l'adsorption du vert de malachite (VM) sur les soies (P1) et les enveloppes (P2) de maïs. Les rendements d'adsorption restent élevés sur toute la gamme de pH étudiée (4–10), mais augmentent globalement lorsque le pH devient plus alcalin. Pour les soies de maïs (P1), le rendement passe d'environ 87,3 % à pH 4 à 94,0 % à pH 8, avant de diminuer légèrement à 91,1 % à pH 10. Pour les enveloppes de maïs (P2), le rendement augmente continuellement de 92,5 % à pH 4 jusqu'à 98,3 % à pH 10. Cette évolution s'explique par les changements de charge à la surface des adsorbants en fonction du pH. En milieu acide, la forte concentration en ions H^+ entraîne la protonation des groupes fonctionnels de surface (–OH, –COOH), ce qui réduit le nombre de sites actifs disponibles et provoque une compétition entre les ions H^+ et les molécules du colorant pour les sites d'adsorption. Lorsque le pH augmente, ces groupes fonctionnels se déprotonent progressivement, générant davantage de charges négatives à la surface de l'adsorbant. Comme le vert de malachite est un colorant cationique, les attractions électrostatiques entre les molécules du colorant et la surface négativement chargée deviennent plus importantes, ce qui favorise son adsorption et explique l'augmentation du rendement. La légère diminution observée pour les soies à pH 10 pourrait être due à une saturation des sites actifs ou à des modifications des interactions adsorbant–adsorbat en milieu fortement alcalin. En revanche, les enveloppes de maïs conservent une excellente capacité d'adsorption jusqu'à pH 10, ce qui traduit une plus grande disponibilité de sites actifs et une meilleure affinité pour le colorant. Les résultats montrent ainsi

que les enveloppes de maïs (P2) constituent un adsorbant plus performant que les soies de maïs (P1) pour l'élimination du vert de malachite, avec un rendement maximal obtenu en milieu basique.

IV.4.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les figures IV.12 et IV.13 présentent les isothermes d'adsorption selon les modèles de Langmuir et de Freundlich.

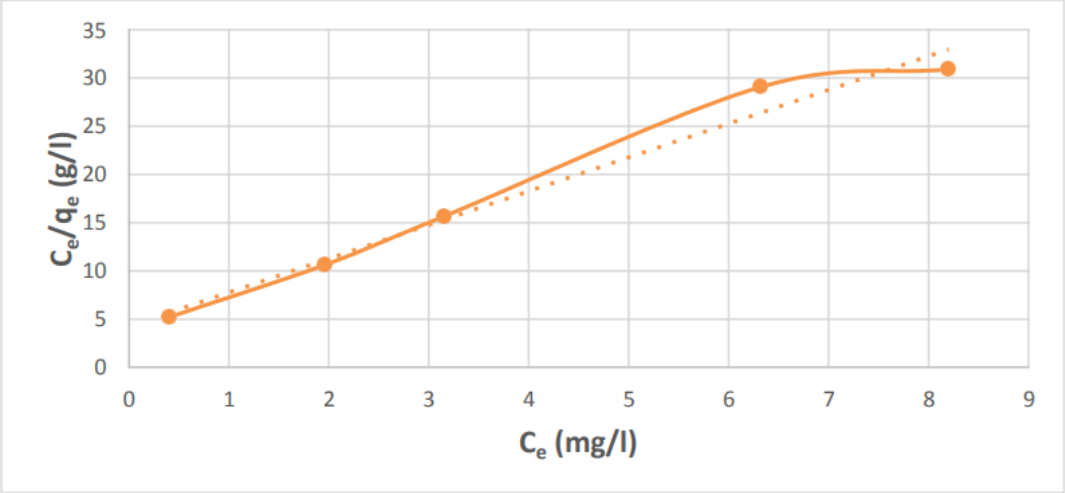


Figure IV.12 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir

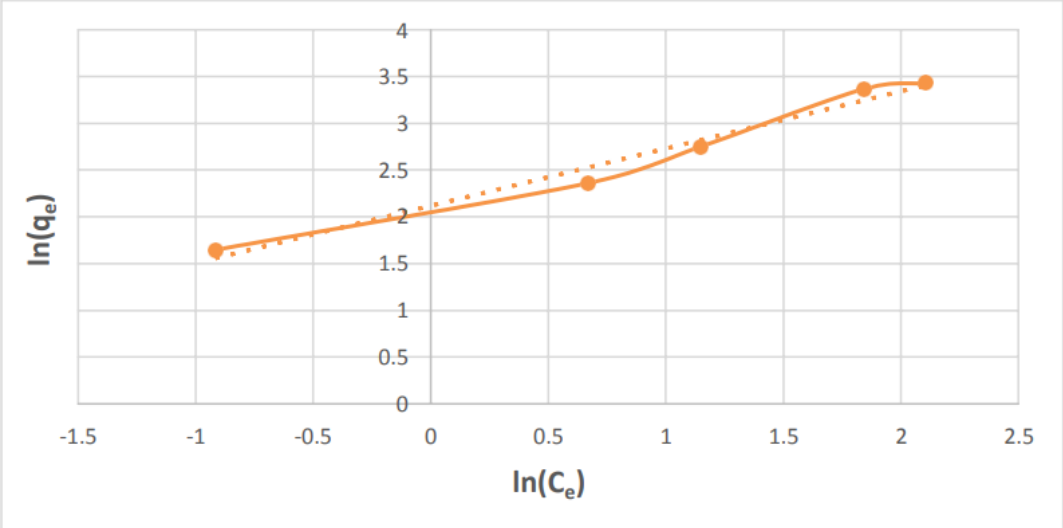


Figure IV.13 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

Les constantes cinétiques et les coefficients de corrélations déduits de ces isothermes sont représentés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du (VM) sur les soide maïs

Modèle d'isotheme de langmuir			**Modèle d'isotheme de Freundlich**		
Q_m (mg/g)	K_l (l/mg)	R	n	K_f (mg/g)	R
28.58	0.8197	0.988	1.632	8.313	0.987

D'après ce tableau on peut remarquer que la valeur du coefficient de corrélation (R) est plus élevée pour l'isotherme de Langmuir, cela signifie que l'équation d'isotherme de Langmuir représente mieux le processus d'adsorption du (VM) sur les sois de maïs. Ceci est probablement dû à la distribution uniforme des sites actifs à la surface des sois de maïs. La valeur de n dans le modèle de Freundlich est supérieure à 1 (n> 1), ce qui indique la grande intensité d'adsorption du (VM) sur le sois de maïs.

IV.4.3. 1Etude cinétique de l'adsorption du (VM) sur les soies de maïs

Les résultats de l'application des deux modèles cinétiques sont présentés dans les figures IV.14, IV.15, et les constantes cinétiques déduites de ces derniers sont regroupés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Paramètres obtenus pour les deux modèles cinétiques étudié

Adsorbant	**Pseudo premier ordre**			**Pseudo second ordre**		
	k_1 (1/min)	**q_e calc (mg/g)**	**R^2**	**k_2 (g/mg min)**	**$q_e$calc (mg/g)**	**R^2**
Soie de mais	**0.0746**	**5.0591**	**0.9468**	**0.2944**	**2.2657**	**0.9685**

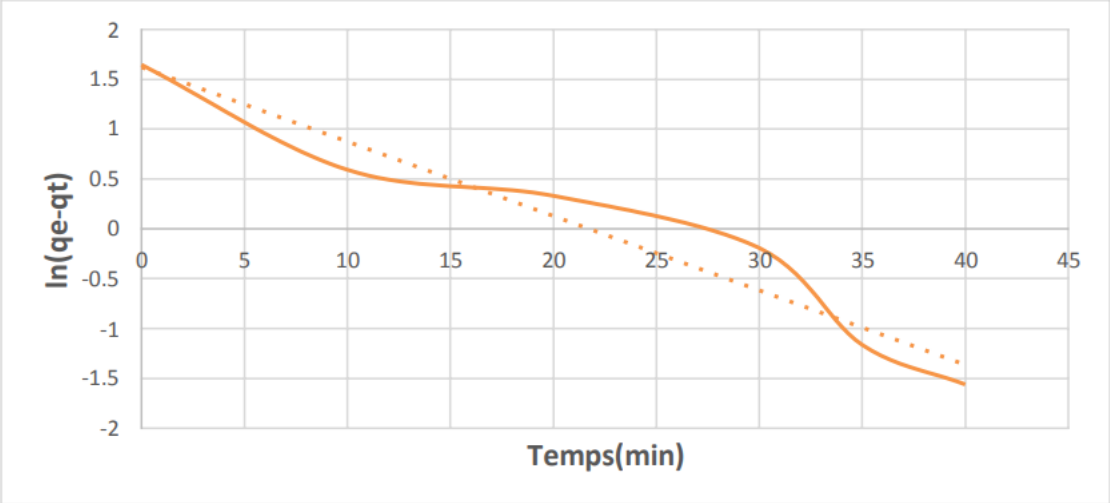


Figure IV.14 : Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre pour l'adsorption du (VM) sur les soies de maïs.

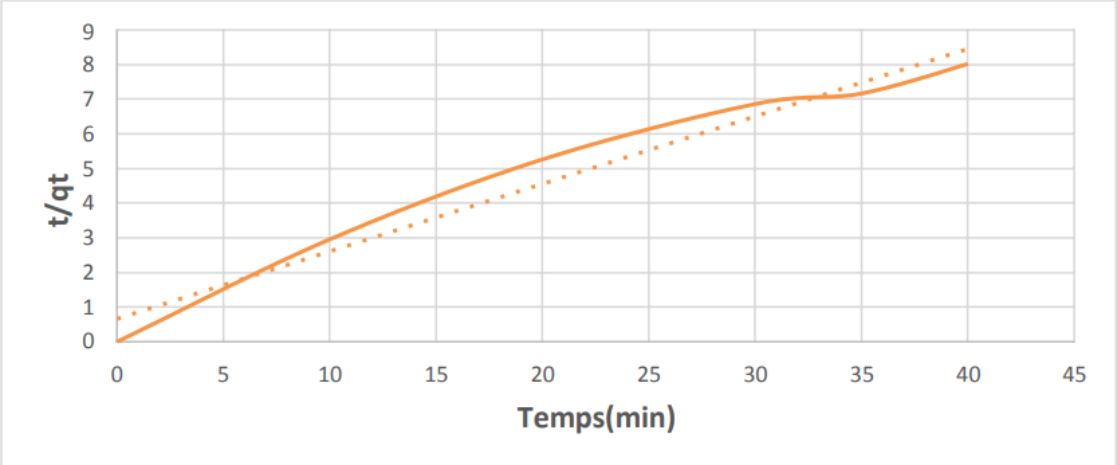


Figure IV.15 : Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre pour l'adsorption du (VM) sur le soies de maïs.

Le tableau IV.2 montre que la valeur du coefficient de corrélation pour le pseudo-deuxième ordre est supérieure à celle du pseudo-premier ordre. Ceci indique que le modèle d'adsorption de pseudo-deuxième ordre est plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du (VM) sur le soies de maïs.

IV.5. Effet de quelques paramètres influençant sur l'adsorption de biochar

IV.5.1. Effet du temps de contact

Le temps de contact est un paramètre important car il peut déterminer le temps requis à atteindre l'équilibre thermodynamique pour le processus d'adsorption et prévoir la faisabilité d'un adsorbant pour son utilisation dans le traitement des eaux usées.

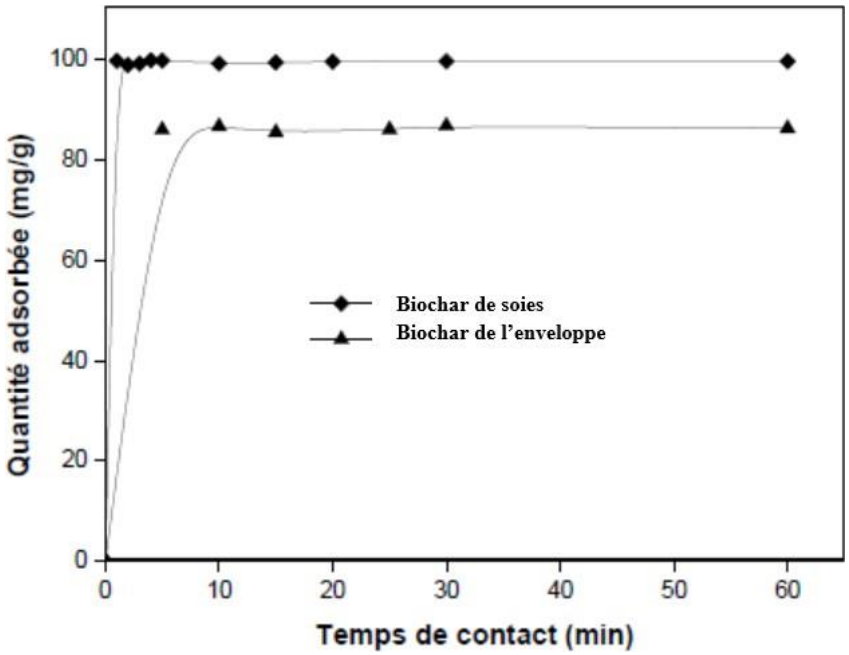


Figure IV.16 : Influence du temps de contact sur la quantité adsorbée de VMsur la biochar de l'enveloppe et soies de maïs

La Figure IV.16 montre que la quantité adsorbée de VM augmente rapidement avec le temps de contact avant d'atteindre un plateau correspondant à l'équilibre d'adsorption pour les deux biochars étudiés. Le biochar de soies de maïs présente une adsorption très rapide, atteignant une capacité maximale d'environ **99.35 mg/g** dès les premières minutes de contact, tandis que le biochar de l'enveloppe de maïs atteint progressivement une capacité d'adsorption d'environ **87–88 mg/g** après 8 à 10 minutes. Cette phase initiale rapide est attribuée à la présence d'un grand nombre de sites actifs libres à la surface des adsorbants ainsi qu'à un fort gradient de concentration entre la solution et le biochar, favorisant le transfert des molécules de VM vers les sites d'adsorption. La stabilisation des courbes observée par la suite traduit la saturation progressive de ces sites et l'établissement d'un équilibre entre les phénomènes d'adsorption et de désorption. Les meilleures performances du biochar de soies de maïs, tant en termes de capacité d'adsorption que de vitesse de fixation du VM, suggèrent une surface spécifique plus développée, une porosité plus accessible et/ou une plus grande abondance de groupes fonctionnels actifs par rapport au biochar de l'enveloppe de maïs. Ces résultats démontrent que le temps d'équilibre est relativement court

pour les deux matériaux, ce qui confirme leur efficacité potentielle comme adsorbants pour l'élimination du VM des solutions aqueuses.

IV.5.2. Influence du pH sur l'adsorption

Le pH initial de solution est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant et le degré de dissociation des molécules de l'adsorbat. L'effet du pH a été étudié en variant le pH dans la gamme de 2 à 10 et les résultats sont représentés dans la figure IV.17.

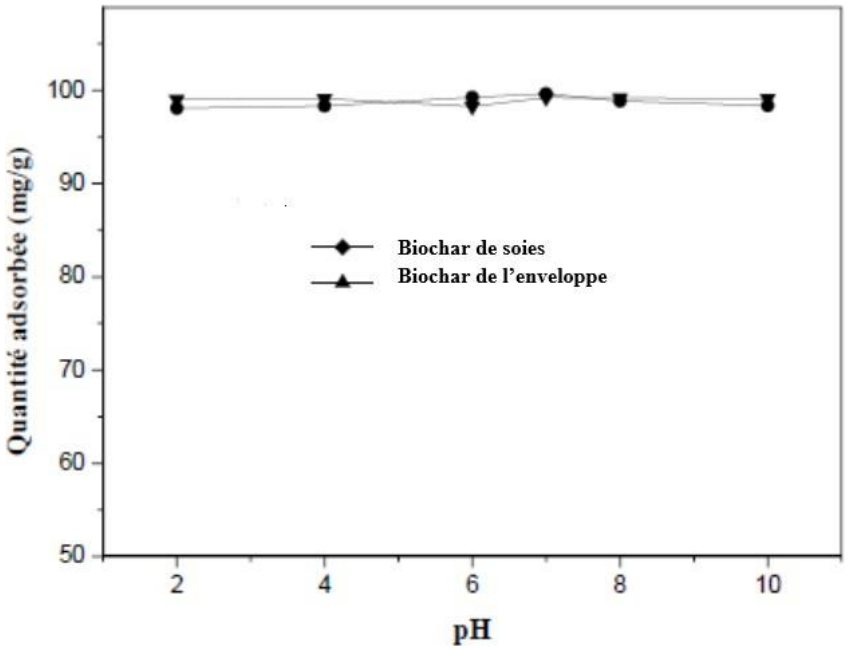


Figure IV.17 : Effet du pH sur l'adsorption du (VM) sur les biochars soies et enveloppes de maïs.

La Figure IV.17 montre que le pH exerce une influence très faible sur l'adsorption du VM par les biochars de soies et d'enveloppes de maïs dans la gamme de pH étudiée (2 à 10). En effet, la quantité adsorbée demeure pratiquement constante, avec des valeurs comprises entre 98 et 100 mg/g pour les deux adsorbants, indiquant une efficacité élevée et stable indépendamment de l'acidité ou de l'alcalinité du milieu. Cette faible variation suggère que les interactions responsables de l'adsorption du VM ne sont pas fortement affectées par les changements de charge de surface des biochars ou par l'état d'ionisation du colorant dans cet intervalle de pH. Elle peut également traduire la présence de mécanismes d'adsorption dominants tels que les interactions π–π entre les structures aromatiques du VM et celles du biochar, ainsi que les forces de Van der Waals ou les liaisons hydrogène, qui restent efficaces sur une large gamme de

pH. Le biochar de soies de maïs présente néanmoins une capacité d'adsorption légèrement supérieure à celle du biochar d'enveloppe de maïs, confirmant sa plus grande affinité pour le VM. Ces résultats montrent que les deux biochars possèdent une excellente stabilité d'adsorption vis-à-vis des variations de pH, ce qui constitue un avantage important pour leur utilisation dans le traitement des eaux usées présentant des caractéristiques physicochimiques variables.

IV.5. 3. Isothermes d'adsorption

Les résultats expérimentaux ont été modélisés afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant VM sur les biochars de soies et d'enveloppes de maïs. Pour décrire le comportement d'équilibre du système adsorbant/adsorbat, deux modèles d'isothermes ont été appliqués, à savoir les modèles de Langmuir et Freundlich. Les équations mathématiques correspondantes ont été présentées au chapitre I. Les représentations linéaires de ces isothermes sont illustrées dans les figures (IV.18 à IV.19), tandis que les différents paramètres caractéristiques calculés pour chaque modèle et pour chacun des biochars sont regroupés dans le tableau IV.3. L'analyse comparative de ces modèles permet d'identifier celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du VM et d'évaluer les propriétés d'interaction entre le colorant et la surface des biochars étudiés.

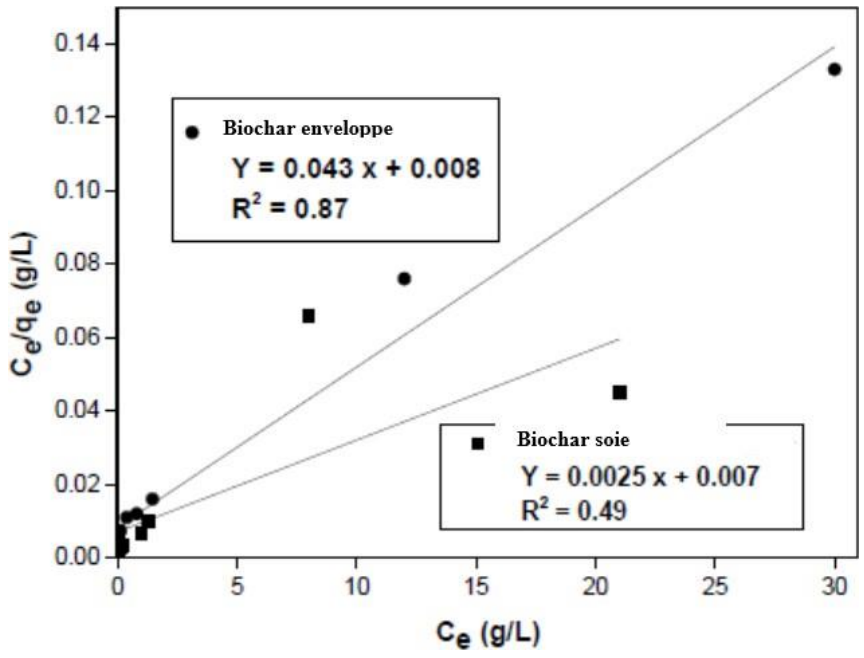


Figure IV.18 : Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Langmuir.

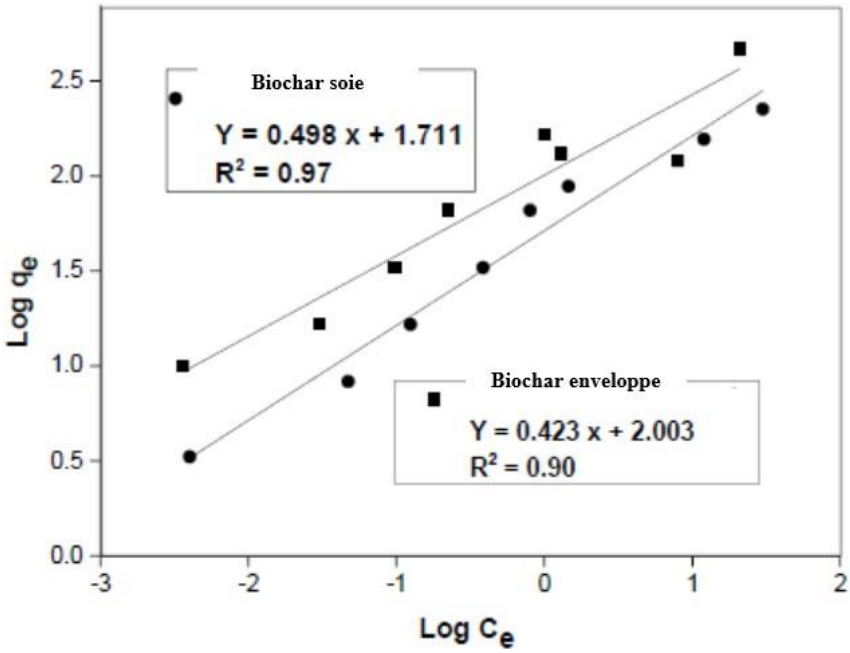


Figure IV.19 : Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Freundlich.

Tableau IV.3: Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption du VM par les biochars soies et enveloppes de maïs

Adsorbant	Langmuir R^2	KL	qm(mg/g)	Freundlich R^2	KF	N
Biochar de Soies	0.49	0.357	400	0.90	100.69	2.364
Biochar d'enveloppe	0.87	5.376	23.25	0.97	51.40	2

Les données du tableau montrent que le modèle de Freundlich décrit mieux l'adsorption sur les deux adsorbants (biochar de soies et biochar d'enveloppe) que le modèle de Langmuir. En effet, les coefficients de corrélation (R^2) obtenus avec Freundlich sont plus élevés (0,90 et 0,97) que ceux du modèle de Langmuir (0,49 et 0,87). Cela suggère que l'adsorption se produit sur une surface hétérogène comportant des sites actifs de différentes énergies plutôt que sur une surface homogène avec formation d'une monocouche.

Pour le biochar de soies, la faible valeur de R^2 du modèle de Langmuir (0,49) indique une mauvaise adéquation expérimentale. Bien que la capacité maximale théorique d'adsorption (qm = 400 $mg \cdot g^{-1}$) soit élevée, cette valeur doit être interprétée avec prudence en raison de la faible qualité de l'ajustement. La constante de Freundlich KF (100,69) relativement élevée traduit une forte affinité de l'adsorbant pour le polluant.

Pour le biochar d'enveloppe, le modèle de Langmuir présente une meilleure corrélation (R^2 = 0,87), mais le modèle de Freundlich reste le plus approprié (R^2 = 0,97). La valeur de KF (51,40) est inférieure à celle du biochar de soies, indiquant une capacité d'adsorption plus faible. De même, la capacité maximale qm estimée par Langmuir est de 23,25 $mg \cdot g^{-1}$, nettement inférieure à celle du biochar de soies.

Les valeurs du paramètre n de Freundlich sont supérieures à 1 pour les deux biochars (n=2,364 et n= 2), ce qui indique une adsorption favorable. Plus précisément, ces valeurs suggèrent des interactions adsorbat–adsorbant relativement fortes et confirment que les deux matériaux possèdent un bon potentiel adsorbant. Concernant le facteur de séparation KL, les valeurs positives observées indiquent également que le processus d'adsorption est favorable. Cependant, la différence importante entre les deux adsorbants reflète des mécanismes d'interaction et des affinités distinctes envers le soluté étudié.

Dans l'ensemble, les résultats montrent que le biochar de soies possède une meilleure performance d'adsorption que le biochar d'enveloppe, comme en témoignent ses valeurs plus élevées de KF et de qm. L'ajustement supérieur du modèle de Freundlich pour les deux adsorbants indique que le phénomène d'adsorption se déroule principalement sur des surfaces hétérogènes avec des sites actifs de différentes natures énergétiques. Cette observation est cohérente avec la structure poreuse et la diversité des groupements fonctionnels généralement présents à la surface des biochars.

IV.5. 4. Paramètres thermodynamiques

Lorsqu'on utilise une méthode d'adsorption, il est important de considérer les valeurs d'enthalpie(ΔH^0), d'entropie (ΔS^0) et d'enthalpie libre (ΔG^0) afin de déterminer quel processus se produira spontanément. Pour obtenir ces valeurs, on trace les droites Ln (q_e/c_e) = f (1/T) (figure IV.20), qui

permettent d'obtenir les valeurs de ΔH° (pente de la droite = (- ΔH/R)) et de ΔS° (ordonnée à l'origine= ΔS/R).

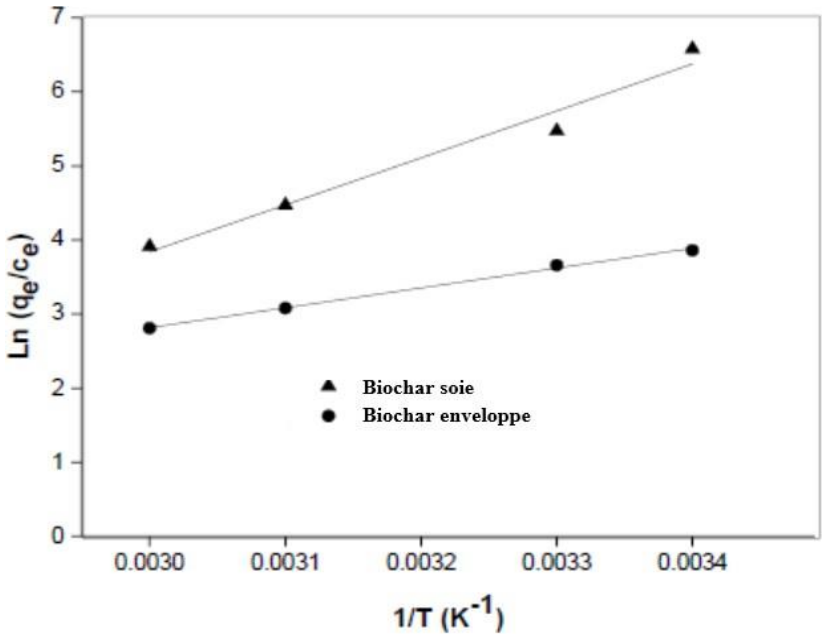


Figure IV.20 : Variation de Ln qe/ ce en fonction de 1/T.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau IV.4 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de VM sur biochars soies etenveloppes de maïs.

L'adsorbant	ΔH°(kj/mol)	ΔS°(j/mol.k)	ΔG°(kj/mol)			
Biochar Envloppe	**-22.08**	**-43.42**	**293K**	**303K**	**313K**	**323K**
Biochar soies	**-52.71**	**-126.20**	**-9.35**	**-8.92**	**-8.48**	**-8.05**
			-15.73	**-14.47**	**-13.20**	**-11.94**

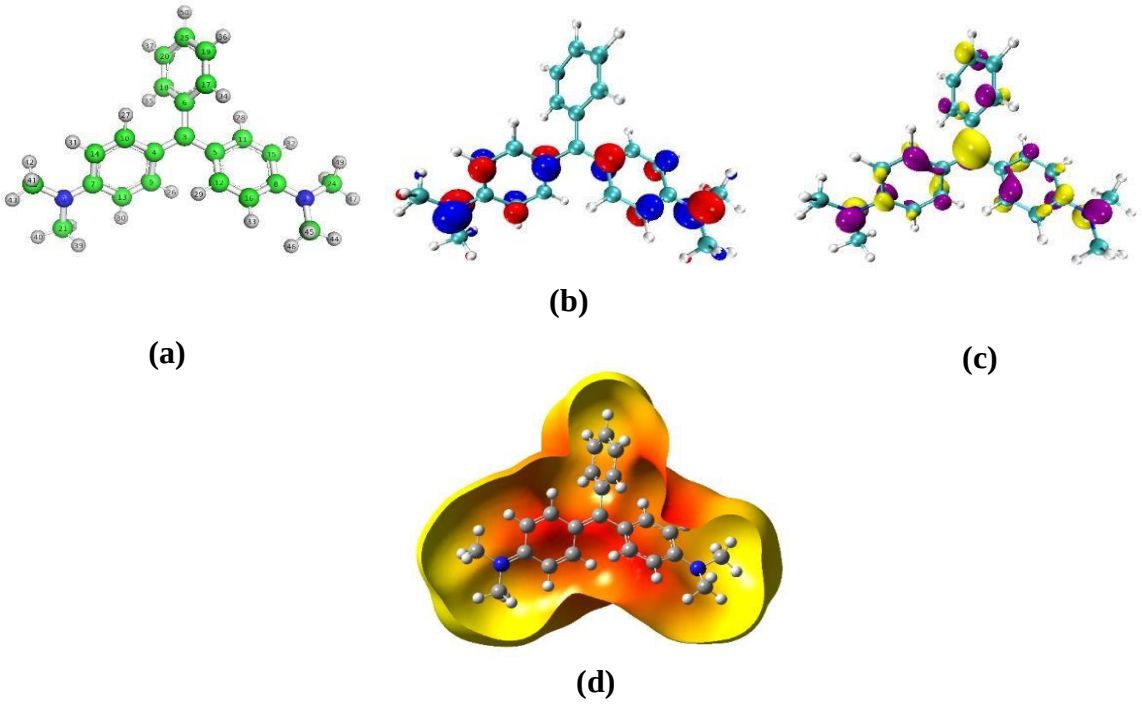
Les valeurs de ΔG et de ΔH à différentes températures sont des valeurs négatives, indiquant que l'adsorption de verte malachite par nos adsorbants est spontanée et exothermique et que le système ne gagne pas l'énergie d'une source externe. La valeur de ΔH° est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. L'adsorption de type physique est caractérisée par des chaleurs d'adsorption < 42 KJ/mol alors que ΔH° > 84 KJ/mol caractérise l'adsorption chimique. Sur cette

base, le processus d'adsorption du colorantVM sur la biochars soies et enveloppes de maïs qualifié de processus physique.

Un processus spontané va dans le sens d'une augmentation du désordre, et la variation totale de l'entropie du système doit être positive ou nulle. Dans notre cas, la variation d'entropie (ΔS) est négative. Ceci suggère que l'adsorption engendre une augmentation de l'ordre, et que les molécules de colorant à l'interface solide-liquide sont plus organisées que celles de la phase liquide.

IV.6. Structure optimisée et propriétés électroniques du colorant

La structure du Vert de Malachite (VM) a été optimisée au niveau semi-empirique PM6 en milieu aqueux ; la géométrie d'équilibre obtenue est représentée sur la Figure 1a. La distribution des orbitales frontières (Figure 1b et 1c) renseigne sur le comportement électronique du colorant : l'orbitale occupée la plus haute (HOMO) est délocalisée sur les cycles aromatiques et les groupements diméthylamino, ce qui traduit le caractère donneur de ces régions, tandis que l'orbitale vacante la plus basse (LUMO) est principalement localisée autour du carbone central et du système conjugué, sièges du caractère accepteur de la molécule. La carte de potentiel électrostatique moléculaire (MEP, Figure 1d) confirme cette polarisation, les régions appauvries en électrons (en bleu) coïncidant avec le centre cationique et les régions riches en électrons (en rouge) avec les atomes d'azote. L'ensemble de ces représentations met en évidence une molécule fortement polarisée, dont la réactivité est gouvernée par le carbone méthinique central et les fonctions azotées.



(a) **(b)** **(c)** **(d)**

Figure IV.21 : (a) Structure optimisée du VM ; (b) HOMO ; (c) LUMO ; (d) carte MEP

IV.7. Réactivité locale : indices de Fukui et descripteur dual (CDD)

Afin de localiser, atome par atome, les sites réactifs du colorant, les fonctions de Fukui (f^-, f^+, f^0) et le descripteur dual condensé (CDD = $f^+ - f^-$) ont été calculés au niveau PM6 ; les valeurs correspondant aux atomes les plus actifs sont rassemblées dans le Tableau 1, et la cartographie associée est présentée sur la Figure IV.21.

Tableau IV.5: Indices de Fukui (f^-, f^+, f^0) et descripteur dual condensé (CDD) des atomes les plus réactifs du Vert de Malachite (PM6).

Atome	f^-	f^+	f^0	CDD
N1	0,0755	0,0348	0,0552	-0,0408
N2	0,0755	0,0348	0,0552	-0,0408
C3	-0,0161	0,0954	0,0397	0,1114
C4	0,0543	0,0021	0,0282	-0,0523

C5	0,0543	0,0021	0,0282	-0,0523
C7	0,0164	0,0418	0,0291	0,0254
C8	0,0164	0,0418	0,0291	0,0254
C13	0,0437	0,0208	0,0323	-0,0229
C16	0,0437	0,0208	0,0323	-0,0229
C25	0,0185	0,0412	0,0298	0,0227

Les indices de Fukui et le descripteur dual révèlent une répartition non homogène de la réactivité au sein du colorant. Les atomes d'azote N1 et N2 présentent les valeurs de f^- les plus élevées (0,0755) associées à un CDD négatif (-0,0408), ce qui les désigne comme les sites nucléophiles privilégiés, susceptibles de céder de la densité électronique et de participer à des interactions électrostatiques ou à des liaisons hydrogène. À l'opposé, le carbone central C3 se distingue nettement comme le site électrophile le plus actif, avec la valeur de f^+ la plus élevée (0,0954) et un CDD fortement positif (+0,1114), en cohérence avec le caractère accepteur du carbone méthinique du squelette triarylméthane ; les carbones C4 et C5 constituent des sites nucléophiles secondaires importants (CDD = -0,0523), tandis que C7, C8 et C25 présentent une réactivité électrophile modérée (CDD légèrement positif). Cette polarisation marquée entre zones donneuses (azotes, certains carbones aromatiques) et zone acceptrice (carbone central) identifie les atomes par lesquels le colorant établit préférentiellement ses interactions avec les sites actifs des adsorbants, et constitue le fondement local de l'analyse énergétique qui suit.

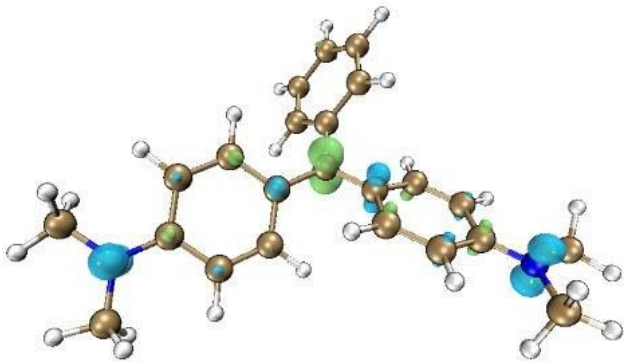


Figure IV.22 : Cartographie du descripteur dual (CDD) du VM : sites électrophiles (vert) et nucléophiles (bleu).

IV.8. Descripteurs globaux de réactivité et transfert de charge (ΔN)

Les paramètres globaux de réactivité du colorant et des fragments représentatifs des adsorbants ont été déterminés à partir des énergies des orbitales frontières calculées au niveau semi-empirique PM6 en milieu aqueux ; ils sont rassemblés dans le Tableau IV.6.

Tableau IV.6: Descripteurs quantiques globaux (en eV) et fraction d'électrons transférés ΔN du VM et des fragments représentatifs des adsorbants (PM6, milieu aqueux).

Espèce	E_HOMO	E_LUMO	ΔE	χ	ω	ΔN
VM (colorant)	-8,430	-2,020	6,410	5,226	4,260	-
Lutéoline (soies)	-9,140	-1,052	8,088	5,096	3,211	+0,009
Aspartate (soies)	-10,194	1,928	12,122	4,133	1,409	+0,059
Lignine (β-5)	-8,746	-0,546	8,200	4,646	2,632	+0,040
Glucose (coques)	-10,795	+0,925	11,720	4,935	2,078	+0,016
Glucuronoxylane (coques)	-10,719	-0,421	10,297	5,570	3,013	-0,021
Coronène (biochar)	-8,604	-1,338	7,266	4,971	3,401	+0,019
Coronène-COOH (biochar)	-8,730	-1,660	7,070	5,195	3,818	+0,002
Acridine (biochar)	-9,063	-1,439	7,624	5,251	3,616	-0,002

Anthraquinone (biochar)	-10,310	-1,899	8,410	6,105	4,431	-0,059
Pyrène (biochar)	-8,579	-1,232	7,347	4,906	3,276	+0,023
Coronène-OH (biochar)	-8,462	-1,467	6,995	4,965	3,524	+0,019

Le Vert de Malachite présente un écart énergétique HOMO–LUMO de 6,41 eV et un indice d'électrophile élevé (ω = 4,26 eV), valeurs qui traduisent une molécule à la fois réactive et nettement électrophile, conformément à sa nature cationique, et qui la prédisposent à se comporter comme un accepteur d'électrons vis-à-vis des sites riches en densité électronique des adsorbants. Les fragments aromatiques, à savoir les flavonoïdes, la lignine et les feuillets carbonés de type biochar (coronène, pyrène), se distinguent par les écarts énergétiques les plus faibles (entre 6,99 et 8,20 eV) et par les énergies HOMO les plus hautes, ce qui leur confère un caractère donneur prononcé et une forte polarisabilité, favorables à l'interaction avec le colorant ; à l'opposé, les constituants cellulosiques des coques (glucose, ΔE = 11,72 eV ; glucuronoxylane, ΔE = 10,30 eV) possèdent les écarts les plus élevés et les orbitales HOMO les plus basses, traduisant une faible réactivité électronique liée à l'absence de système aromatique étendu. Cette différence électronique marquée entre les fragments des soies de maïs, riches en motifs aromatiques et phénoliques, et ceux des coques, à dominante cellulosique, fournit une première explication, à l'échelle moléculaire, de la capacité d'adsorption supérieure observée expérimentalement pour les soies de maïs. Les valeurs de la fraction d'électrons transférés demeurent, dans tous les cas, faibles en valeur absolue ($|\Delta N| \leq 0,06$), ce qui indique un transfert électronique limité et suggère que l'adsorption n'est pas régie par une liaison covalente de transfert de charge, mais plutôt par des interactions non covalentes ; le signe de ΔN renseigne néanmoins sur le sens privilégié du transfert, positif pour la majorité des fragments aromatiques donneurs (lignine, +0,040 ; pyrène, +0,023 ; coronène, +0,019 ; lutéoline, +0,009) et négatif pour les fragments les plus électronégatifs porteurs de fonctions oxygénées électroattractrices, notamment l'anthraquinone (-0,059) et le glucuronoxylane (-0,021), qui se comportent en accepteurs.

IV.9.Énergies d'interaction VM-fragment

Les énergies d'interaction entre le colorant et les fragments représentatifs des adsorbants, évaluées au niveau PM6 en milieu aqueux selon la relation E_interaction = E_(VM +fragment)

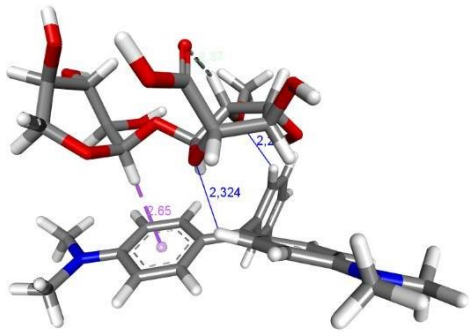
- (E_{vm} + $E_{fragment}$), sont rassemblées dans le Tableau 3. Un complexe (VM–lignine de type guaïacyle simple) ayant conduit à une énergie positive, physiquement incompatible avec une adsorption favorable et révélatrice d'une non-convergence, a été écarté ; le motif de lignine est ici représenté par le dimère β-5 validé. Les géométries optimisées des complexes les plus représentatifs de chaque matériau sont illustrées sur la Figure 3 (a–d), une géométrie par type de matériau.

Tableau IV.7: Énergies d'interaction VM–fragment (PM6, milieu aqueux) et nature de l'interaction dominante.

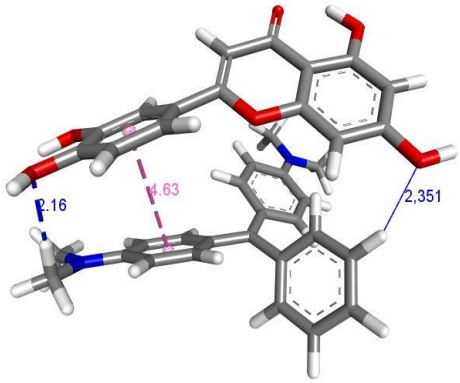
VM + fragment	Matériau	E_inter (kcal/mol)	Interaction
Lutéoline	Soies	-2,05	π-π + liaison H
Aspartate	Soies (protéine)	-1,07	électrostatique
Lignine (β-5)	Soies & coques	-1,92	π-π / liaison H
Glucose	Coques	-1,98	liaison H (–OH)
Glucuronoxylane	Coques	-2,87	électrostatique / H
Coronène	Biochar	-1,94	π-π
Coronène-COOH	Biochar	-2,82	π-π + liaison H
Acridine	Biochar (soies)	-2,10	π-π (azote)
Anthraquinone	Biochar (soies)	-1,36	n-π
Coronène-OH	Biochar (coques)	-2,09	π-π + liaison H
Pyrène	Biochar (coques)	-1,75	π-π

L'ensemble des énergies d'interaction retenues est négatif, ce qui confirme le caractère thermodynamiquement favorable de l'adsorption sur tous les fragments. Les valeurs, comprises entre -1,07 et -2,87 kcal/mol, demeurent faibles et voisines, traduisant des interactions non covalentes plutôt qu'une liaison chimique forte, en parfait accord avec les faibles fractions d'électrons transférés ($|\Delta N| \leq 0,06$) et confortant l'hypothèse d'un mécanisme à dominante physique. Les interactions les plus fortes correspondent aux fragments porteurs de fonctions oxygénées polaires capables d'établir liaisons hydrogène et interactions électrostatiques avec le colorant cationique, en particulier le glucuronoxylane (-2,87 kcal/mol, via son carboxyle, Figure 3a) et le coronène carboxylé (-2,82 kcal/mol, Figure 3d) ; viennent ensuite les fragments aromatiques azotés ou hydroxylés (acridine, -2,10 ; coronène-OH, -2,09 ; lutéoline, -2,05 kcal/mol, Figure 3b), pour lesquels l'empilement π-π se combine à des liaisons hydrogène. Il convient de souligner que la méthode PM6 ne contient pas de terme explicite de dispersion et sous-estime par

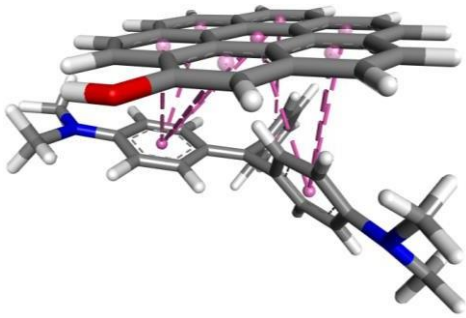
conséquent la contribution de l'empilement π-π, ce qui resserre les écarts entre fragments et justifie le recours à une approche DFT corrigée de la dispersion (B3LYP-D3) pour une hiérarchisation quantitative plus fine. Sur le plan qualitatif, ces résultats mettent néanmoins clairement en évidence le rôle déterminant des fonctions oxygénées (carboxyle, hydroxyle) et des cycles aromatiques dans la fixation du colorant.



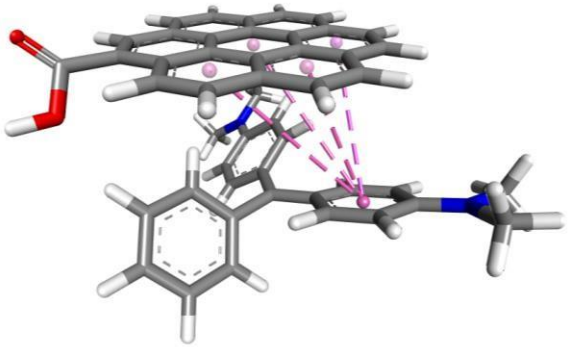
VM_ Glucuronoxylane



VM_Luteolin



VM_ Coronene_COH



VM_ Coronene_COOH

FigureIV.23 : Géométries optimisées des complexes VM-fragment et interactions mises en jeu : (a) VM-Glucuronoxylane (coques, biomasse) ; (b) VM-Lutéoline (soies, biomasse) ; (c) VM-Coronène-OH (coques, biochar) ; (d) VM-Coronène-COOH (soies, biochar). Distances en Å ; liaisons hydrogène et empilements π-π en pointillés.

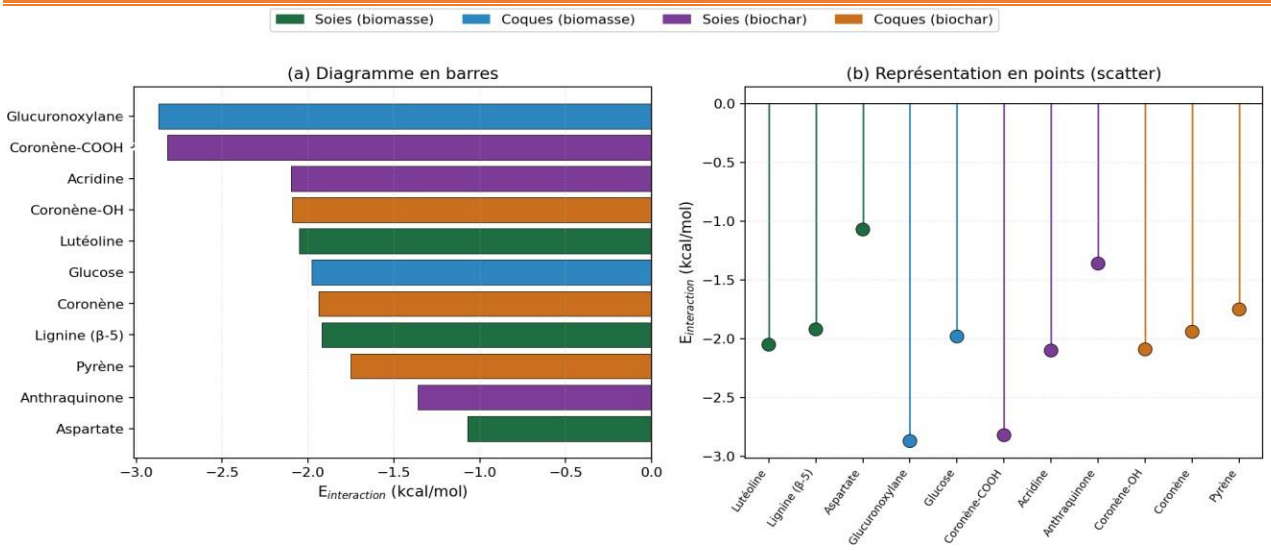


Figure IV.24 : Énergies d'interaction VM–fragment (PM6, milieu aqueux) : (a) diagramme en barres, (b) représentation en points. Couleurs : soies (biomasse), coques (biomasse), soies (biochar), coques (biochar).

IV.10. Analyse géométrique des complexes : interactions et distances

L'examen des géométries optimisées (Figure 3) précise la nature des interactions intermoléculaires colorant–fragment et leurs distances caractéristiques, rassemblées dans le Tableau 4. Seules les interactions intermoléculaires ont été retenues, les contacts internes à un même fragment ayant été écartés.

Tableau IV.8: Interactions intermoléculaires et distances caractéristiques (Å) dans les complexes VM–fragment les plus favorables (PM6)/CPCM.

Complexe	Type d'interaction	Distance (Å)
VM–Glucuronoxylane (a)	Liaison H (O–H···O)	1,92
	Liaison H (C–H···O)	2,37
	Pi-Sigma (C–H···π)	2,65
VM–Lutéoline (b)	Liaison H (C–H···O)	2,16
	Empilement π-π	4,63
VM–Coronène-OH (c)	Empilement π-π (parallèle)	3,98 ; 4,29
	Empilement π-π (en T)	4,67 ; 4,72
VM–Coronène-COOH (d)	Empilement π-π (parallèle)	4,13 ; 4,79
	Empilement π-π	5,55

Ces valeurs confirment la dualité du mécanisme. Pour les fragments des biomasses, l'ancrage du colorant repose sur des liaisons hydrogène courtes : le glucuronoxylane des coques établit, par son groupement carboxyle, une liaison hydrogène forte (1,92 Å) complétée par une liaison C–H···O (2,37 Å) et un contact Pi-Sigma (π-) (2,65 Å), tandis que la lutéoline des soies associe une liaison C–H···O (2,16 Å) à un empilement -π (4,63 Å). Pour les biochars, dépourvus de liaisons hydrogène fortes, l'interaction est assurée par de multiples empilements π-π entre le colorant et les feuillets aromatiques, à la fois parallèles (dès 3,98 Å pour le coronène hydroxylé et 4,13 Å pour le coronène carboxylé) et en T (≈ 4,7 Å). La multiplicité de ces contacts aromatiques traduit un recouvrement étendu et explique la contribution majeure de l'empilement π-π à l'adsorption sur les biochars.

IV.11. Mécanisme d'adsorption et corrélation avec l'expérience

L'ensemble des résultats théoriques permet de proposer un mécanisme d'adsorption multi-interactions. La localisation des sites réactifs du colorant (azotes nucléophiles, carbone central électrophile) et l'analyse des fragments montrent que la fixation du Vert de Malachite procède par la combinaison simultanée de plusieurs interactions non covalentes : attraction électrostatique entre le centre cationique du colorant et les groupes carboxylate et phénolate des adsorbants, liaisons hydrogène impliquant les fonctions hydroxyle et carboxyle, et empilement π-π entre les cycles aromatiques du colorant et ceux de la lignine, des flavonoïdes et des feuillets graphitiques des biochars. La plus grande densité et la plus grande diversité de ces sites actifs dans les soies de maïs (flavonoïdes, lignine, protéines) et dans leurs biochars (domaines aromatiques étendus et fonctions oxygénées de bord), comparativement aux coques à dominante cellulosique, rendent compte, à l'échelle moléculaire, de la hiérarchie des capacités d'adsorption observée expérimentalement, à savoir biochar > biomasse et soies de maïs > coques. La convergence entre la modélisation et les capacités maximales mesurées (qmax) valide la pertinence des modèles moléculaires retenus et conforte l'interprétation mécanistique proposée.

IV.12. Conclusion :

Les résultats de ce chapitre démontrent que les soies de maïs constituent l'adsorbant naturel le plus performant, avec un rendement d'élimination d'environ 96 % après 45 minutes, contre environ 87 % pour les enveloppes. L'optimisation des paramètres opératoires indique qu'une masse d'adsorbant d'environ 0,30 g et un milieu plutôt alcalin favorisent le processus, le rendement restant élevé sur une large gamme de pH (4 - 10). L'équilibre est fidèlement décrit par le modèle de Langmuir pour la biomasse, tandis que la cinétique suit un pseudo-second ordre. La carbonisation accroît nettement les performances : les biochars présentent une adsorption très rapide, des capacités élevées (≈ 99 $mg \cdot g^{-1}$ pour le biochar de soies) et une stabilité remarquable vis-à-vis du pH ; leur comportement, mieux décrit par le modèle de Freundlich, traduit une surface hétérogène. L'étude thermodynamique confirme un processus spontané, exothermique et de nature physique.

La modélisation moléculaire menée en deux étapes (criblage PM6 puis raffinement DFT B3LYP-D3, en milieu CPCM) a identifié le carbone central du VM comme site électrophile et les atomes d'azote comme sites nucléophiles, et a mis en évidence le rôle déterminant des fonctions oxygénées (hydroxyle, carboxyle) et de l'empilement π-π dans la fixation du colorant. La plus grande richesse des soies en motifs aromatiques et phénoliques explique, à l'échelle moléculaire, leur capacité supérieure, en cohérence avec la hiérarchie observée expérimentalement (biochar > biomasse ; soies > enveloppes).

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans une démarche d'économie circulaire visant à valoriser des résidus agricoles abondants pour le traitement des eaux. Il a permis de comparer, dans des conditions expérimentales identiques, l'efficacité des soies et des enveloppes de maïs, ainsi que de leurs biochars, vis-à-vis du vert de malachite.

Les résultats montrent que les soies de maïs constituent l'adsorbant naturel le plus performant, avec un rendement d'élimination d'environ 96 % après 45 minutes, contre environ 87 % pour les enveloppes. L'optimisation des paramètres opératoires indique qu'une masse d'adsorbant d'environ 0,30 g et un milieu plutôt alcalin favorisent le processus, le rendement restant élevé sur une large gamme de pH (4 - 10). L'équilibre est fidèlement décrit par le modèle de Langmuir pour la biomasse, tandis que la cinétique suit un pseudo-second ordre. La carbonisation accroît nettement les performances : les biochars présentent une adsorption très rapide, des capacités élevées (≈ 99 $mg \cdot g^{-1}$ pour le biochar de soies) et une stabilité remarquable vis-à-vis du pH ; leur comportement, mieux décrit par le modèle de Freundlich, traduit une surface hétérogène. L'étude thermodynamique confirme un processus spontané, exothermique et de nature physique.

Sur le plan théorique, la modélisation moléculaire menée en deux étapes (criblage PM6 puis raffinement DFT B3LYP-D3, en milieu CPCM) a identifié le carbone central du VMcomme site électrophile et les atomes d'azote comme sites nucléophiles, et a mis en évidence le rôle déterminant des fonctions oxygénées (hydroxyle, carboxyle) et de l'empilement π-π dans la fixation du colorant. La plus grande richesse des soies en motifs aromatiques et phénoliques explique, à l'échelle moléculaire, leur capacité supérieure, en cohérence avec la hiérarchie observée expérimentalement (biochar > biomasse ; soies > enveloppes).

En définitive, les soies de maïs et leur biochar apparaissent comme des biosorbants prometteurs, écologiques et économiques pour la dépollution des eaux chargées en colorants. Les perspectives incluent l'étude de la régénération et de la réutilisation des matériaux, leur évaluation sur des effluents réels multi-polluants, ainsi que l'approfondissement de la modélisation DFT pour une hiérarchisation énergétique quantitative des interactions.

Résumé

La contamination des eaux par les colorants synthétiques constitue un enjeu environnemental majeur. Ce travail évalue le potentiel de deux résidus lignocellulosiques du maïs (Zea mays) (les soies et les enveloppes) ainsi que de leurs biochars (pyrolyse à 600 °C), comme biosorbants à faible coût pour l'élimination du vert de malachite (VM), un colorant cationique toxique, en solution aqueuse. Les matériaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (IR-TF), microscopie électronique à balayage couplée à l'EDS (MEB-EDS) et analyses thermiques (ATD-ATG). L'influence du temps de contact, de la masse d'adsorbant et du pH a été étudiée, et les données ont été décrites par des modèles cinétiques, des isothermes (Langmuir, Freundlich) et une analyse thermodynamique. Les soies de maïs se sont révélées plus performantes que les enveloppes, avec un rendement d'élimination d'environ 96 % contre 87 % après 45 minutes ; leurs biochars atteignent des capacités élevées (≈ 99 mg·g^{-1}) avec une cinétique très rapide et une faible sensibilité au pH. L'adsorption est spontanée, exothermique et à dominante physique. Une modélisation moléculaire conduite en deux étapes (criblage semi-empirique PM6 puis raffinement DFT B3LYP-D3, solvatation CPCM) a précisé la réactivité du VM et la nature des interactions (électrostatiques, liaisons hydrogène, empilement π-π), en accord avec les résultats expérimentaux.

Mots-clés : adsorption ; vert de malachite ; soies et enveloppes de maïs ; biochar ; biosorbant ; isothermes ; cinétique ; modélisation moléculaire (PM6/DFT).

Abstract

Water contamination by synthetic dyes is a major environmental concern. This work evaluates two lignocellulosic corn (Zea mays) residues (silk and husk) together with their biochars (pyrolysis at 600 °C) as low-cost biosorbents for the removal of malachite green (MG), a toxic cationic dye, from aqueous solution. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy coupled with EDS (SEM-EDS) and thermal analyses (DTA-TGA). The effects of contact time, adsorbent mass and pH were investigated, and the data were described using kinetic models, adsorption isotherms (Langmuir, Freundlich) and a thermodynamic analysis. Corn silk outperformed the husk, with a removal efficiency of about 96% versus 87% after 45 minutes; the corresponding biochars reached high capacities (≈ 99 mg·g^{-1}) with very fast kinetics and low pH sensitivity. Adsorption was found to be spontaneous, exothermic and mainly physical in nature. A two-step molecular modeling approach (semi-empirical PM6 screening followed by DFT B3LYP-D3 refinement, with CPCM solvation) clarified the reactivity of MG and the nature of the interactions (electrostatic, hydrogen bonding and π-π stacking), in agreement with the experimental findings.

Keywords: adsorption; malachite green; corn silk and husk; biochar; biosorbent; isotherms; kinetics; molecular modeling (PM6/DFT).

Résumé

ملخّص

يُمثّل تلوّث المياه بالصبغات الاصطناعية تحدّيًا بيئيًّا كبيرًا. تُقيّم هذه الدراسة إمكانات مُخلَّفَين لجنوسيليلوزيين من الذرة (Zea mays) (الشعيرات والأغلفة) إضافةً إلى البيوشار المُشتقّ منهما (حرق حراري عند 600°م)، كموادّ ماصّة حيوية منخفضة التكلفة لإزالة الأخضر المالاكيتي (VM)، وهو صبغة كاتيونية سامّة، في وسط مائي. وُصِّفت المواد بحيود الأشعة السينية (DRX)، والأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، والمجهر الإلكتروني الماسح المقرون بـ(MEB-EDS) 'EDS)، والتحاليل الحرارية (ATG-ATD). دُرس تأثير زمن التماس وكتلة المادة الماصّة ودرجة الحموضة، ووُصِفت المعطيات بنماذج حركية وإيزوثيرمات (Langmuir, Freundlich) وتحليل ديناميكي حراري. أثبتت شعيرات الذرة تفوّقها على الأغلفة، بمردود إزالة نحو 96 % مقابل 87 % بعد 45 دقيقة؛ ويبلغ البيوشار المُشتقّ منها قدرات مرتفعة (≈ 99 ملغ·غ⁻¹) بحركية سريعة جدًّا وحساسية ضعيفة لدرجة الحموضة. والامتزاز تلقائيّ، ناشر للحرارة، وذو طابع فيزيائي غالب. وقد أوضحت نمذجة جزيئية على مرحلتين (مسح بـ PM6ثم صقل بـ DFT B3LYP-D3في وسط CPCM تفاعليّة VM وطبيعة التآثرات (كهروستاتيكية، روابط هيدروجينية، تراصف π-π)، بما يتوافق مع النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية: امتزاز ؛ الأخضر المالاكيتي ؛ شعيرات وأغلفة الذرة ؛ بيوشار ؛ مادة ماصّة حيوية ؛ إيزوثيرمات ؛ حركية ؛ نمذجة جزيئية (PM6/DFT).

Popular and democratic of Algeria

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Minister of higher education and scientific research

University Of 20 August 1955 Skikda		جامعة 20 أوت 1955 - سكيكدة
Faculty of science	SKIKDA	كلية العلوم
department of chemistry		قسم الكيمياء

Le :...../...../.....

Autorisation de dépôt de Mémoire de Master

Je soussigne : Dr Bouhali Hasna, Naili Noureddine, Sethira Khaouda

Certifier que l'étudiant (e)

.....Nasen Hichem.....

.....Azzi Djamel.....

.....

Spécialité : chimie des Matériaux

Intitulé :

.....caractérisation et évaluation des performances adsorbantes des enveloppes et soies de maïs pour l'élimination du V.I. : Approche éxpérimentales et modélisation DFT

A apporté les corrections relatives à son travail de mémoire de Master.

Bouhali

Visa de L'encadrant