



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE 20 AOÛT 1955 - SKIKDA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de :

Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie de l'environnement

Adsorption du Rouge Congo par de nouveaux matériaux élaborés par synthèse verte

Réalisé par : - Khaoula BOUKALKOUL
- Nour HACENE BOUACIDA
- Seloua BOUTAHRA

Soutenu le 24/06/2026, devant le jury suivant :

N°	Nom et Prénom	Grade	Établissement d'affiliation	Qualité
1	K. DERDOUR	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Encadrant
2	N. CHAIB	Professeur	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Président
3	W. MECIBAH	MCA	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Examineur
4	M. REMECHE	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Examineur

Année Universitaire 2025- 2026.

Résumé

Cette étude porte sur la synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) et d'oxyde de zinc (ZnO) à partir d'un extrait aqueux de feuilles de *Laurus nobilis*. Les nanoparticules obtenues ont été utilisées comme adsorbants pour l'élimination du Rouge Congo (RC), un colorant organique toxique et persistant dans les milieux aquatiques. Les essais d'adsorption ont révélé que les deux types de nanoparticules synthétisées sont efficaces pour l'élimination du Rouge Congo. Toutefois, les nanoparticules de CuO ont présenté une efficacité nettement supérieure à celle du ZnO, soulignant ainsi leur fort potentiel en tant qu'adsorbant pour ce colorant. L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux, notamment le pH de la solution, la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la température et la concentration initiale du colorant, a été étudiée à travers des essais d'adsorption en mode statique. Les meilleurs résultats ont été obtenus à un pH de 4 et à une température de 20 °C. La dose optimale de CuO NPs nécessaire à l'élimination du Rouge Congo a été déterminée à 3 g/L. Par ailleurs, une capacité d'adsorption maximale de 7,50 mg/g a été enregistrée pour une concentration initiale en Rouge Congo de 60 mg/L. L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir décrit le mieux les données expérimentales, indiquant une adsorption en monocouche sur une surface homogène. L'analyse cinétique a révélé que le processus d'adsorption suit le modèle du pseudo-second ordre.

Mots-clés : Synthèse verte, *Laurus nobilis*, CuO NPs, ZnO NPs, Adsorption, Rouge Congo.

Abstract

This study focuses on the green synthesis of copper oxide (CuO) and zinc oxide (ZnO) nanoparticles using an aqueous extract of *Laurus nobilis* leaves. The synthesized nanoparticles were employed as adsorbents for the removal of Congo Red (CR), a toxic and persistent organic dye commonly found in aquatic environments. Adsorption experiments demonstrated that both types of synthesized nanoparticles were effective in removing Congo Red. However, CuO nanoparticles exhibited significantly higher adsorption efficiency than ZnO nanoparticles, highlighting their strong potential as adsorbents for this dye. The effects of several experimental parameters, including solution pH, adsorbent dosage, contact time, temperature, and initial dye concentration, were investigated through batch adsorption experiments. The best adsorption performance was achieved at pH 4 and a temperature of 20 °C. The optimal dosage of CuO nanoparticles required for Congo Red removal was determined to be 3 g/L. Furthermore, a maximum adsorption capacity of 7.50 mg/g was obtained at an initial Congo Red concentration of 60 mg/L. Adsorption isotherm studies revealed that the Langmuir model provided the best fit to the experimental data, indicating monolayer adsorption on a homogeneous surface. Kinetic analysis showed that the adsorption process follows the pseudo-second-order kinetic model.

Keywords : Green synthesis, *Laurus nobilis*, CuO nanoparticles, ZnO nanoparticles, Adsorption, Congo Red.

ملخص

تتناول هذه الدراسة التخليق الأخضر لجسيمات نانوية من أكسيد النحاس (CuO) وأكسيد الزنك (ZnO) باستخدام مستخلص مائي لأوراق الغار (*Laurus nobilis*). وقد استُخدمت الجسيمات النانوية المحضرة كـممتزات لإزالة صبغة الكونغو الأحمر (Congo Red, CR)، وهي صبغة عضوية سامة وثابتة في البيئات المائية. أظهرت تجارب الامتزاز أن كلا النوعين من الجسيمات النانوية المحضرة يتمتعان بفعالية جيدة في إزالة صبغة الكونغو الأحمر. ومع ذلك، فقد أظهرت جسيمات أكسيد النحاس النانوية (CuO NPs) كفاءة أعلى بكثير مقارنةً بجسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPs)، مما يبرز إمكاناتها الكبيرة كمادة ممتزة لهذه الصبغة. تمت دراسة تأثير عدة عوامل تجريبية، بما في ذلك الرقم الهيدروجيني (pH) للمحلول، وكمية المادة الممتزة، وزمن التلامس، ودرجة الحرارة، والتركيز الابتدائي للصبغة، وذلك من خلال تجارب الامتزاز في النظام الساكن. وقد تم الحصول على أفضل النتائج عند قيمة pH تساوي 4 ودرجة حرارة 20 °م. كما تم تحديد الجرعة المثلى من جسيمات أكسيد النحاس النانوية اللازمة لإزالة الكونغو الأحمر عند 3 غ/لتر. إضافةً إلى ذلك، سُجلت سعة امتزاز قصوى بلغت 7.50 ملغ/غ عند تركيز ابتدائي للكونغو الأحمر مقداره 60 ملغ/لتر. أظهرت دراسة متساويات الامتزاز أن نموذج لانغموير (Langmuir) هو الأكثر ملاءمة لوصف البيانات التجريبية، مما يشير إلى حدوث امتزاز أحادي الطبقة على سطح متجانس. كما بينت الدراسة الحركية أن عملية الامتزاز تتبع نموذج الرتبة الثانية الكاذبة (Pseudo-second-order).

الكلمات المفتاحية: التخليق الأخضر، الغار (*Laurus nobilis*)، جسيمات أكسيد النحاس النانوية (CuO NPs)، جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPs)، الامتزاز، الكونغو الأحمر.

Remerciement

Avant tout, nous remercions Allah, le Tout-Puissant, de nous avoir accordé la santé, la force, la patience et la volonté nécessaires pour mener à bien ce travail.

Ce travail n'aurait jamais abouti sans l'aide, les encouragements et l'implication de notre chère encadrante. Toute notre gratitude va à notre encadrante, Madame Derdour Karima, docteur à l'Université 20 Août 1955 de Skikda, pour nous avoir permis de réaliser ce mémoire dans de bonnes conditions. Nous la remercions également pour toutes ses idées. Nous ne la remercierons jamais assez de nous avoir fait profiter de son expérience et de nous avoir témoigné tant de bienveillance.

Nous remercions sincèrement les membres du jury qui nous ont fait le grand honneur de lire notre mémoire et d'accepter de juger notre travail.

Nous n'oublions pas de remercier l'ensemble du personnel du laboratoire de recherche (LGCES) et du laboratoire de génie des procédés avec qui nous avons travaillé et qui nous ont permis de nous intégrer plus facilement au groupe. Nous tenons également à exprimer notre gratitude à tous les enseignants du département de génie des procédés.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail et leur exprimons notre profonde gratitude.

Dédicace

Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux.
Je remercie avant tout Allah de m'avoir accordé la force et la patience
nécessaires pour mener à bien ce travail.

Je dédie ce modeste mémoire :

À ma très chère mère, Malika, source de tendresse et de sacrifice.
Merci pour tes prières et ton soutien inconditionnel qui ont toujours illuminé
mon chemin. Que Dieu te protège.

À mon cher père, Kamel, pour ses sacrifices, ses précieux conseils et les valeurs
qu'il m'a transmises. Je suis fière de lui.

À mes chers frères, Bilal et Sabri, et ma sœur Zineb, pour leur affection et leur
soutien constant.

À mes chers neveux et ma chère nièce, Assil, Mohamed et Siradj Eddine, qui
remplissent nos vies de joie. Je leur souhaite un avenir brillant.

À mes chères amies Nour et Khaoula, en souvenir de notre belle collaboration et
de nos efforts partagés.

À toute ma famille et à tous mes amis, pour leur présence et leurs
encouragements.

Enfin, à tous ceux qui m'ont aidée et soutenue de près ou de loin.

Boutahra Salwa

Dédicace

Au nom d'Allah, le Miséricordieux, le Très Miséricordieux.

Un long chemin rempli d'échecs et de réussites, fière de notre combat pour
réaliser nos rêves.

Un moment que j'ai toujours attendu et rêvé, dans une histoire dont les chapitres
sont enfin terminés.

À ma chère mère, la prunelle de mes yeux, dont les prières sincères ont été le
secret de ma réussite.

À mon cher père, qui m'a appris à donner sans attendre et dont je porte le nom
avec fierté.

À mon frère Alla et ma sœur Maram, mon soutien dans la vie.

À mon fiancé Bilel, pour son soutien permanent et sa présence à mes côtés à
chaque étape. Que Dieu le protège et le garde dans ma vie.

À mes amis, Salwa, khawla Lina et Lamia pour tous les beaux moments
partagés, leur soutien et leurs encouragements tout au long de ce parcours.

Enfin, je remercie Allah pour Sa grâce et Son aide, et j'espère que ce travail sera
le début de nombreux succès et la réalisation de tous mes rêves.

Hacene Bouacida Nour

Dédicace

Je remercie avant tout Allah de m'avoir accordé la force, la patience et la réussite pour accomplir ce travail.

Je dédie ce modeste travail :

À ma très chère mère, Leïla, pour son amour, son soutien et ses encouragements.

À mon cher père, Rachid, pour son aide précieuse, ses conseils et son soutien tout au long de mon parcours.

À mon cher frère Houssam et à ma chère sœur Hajder, pour leur présence et leur soutien.

À ma petite nièce bien-aimée Liane, à qui je souhaite un avenir plein de bonheur et de réussite.

À mes chères amies Salwa, Nour, Joumana et Nariman, pour leur amitié sincère et leurs encouragements.

À toutes mes chères amies, chacune à son nom, ainsi qu'à toutes les personnes qui m'ont soutenue de près ou de loin durant mes études.

Avec toute ma gratitude et mon affection.

Boukalkoula khaoula

Table des matières

Table des matières

Introduction générale	1
Références bibliographiques	4

Partie théorique

CHAPITRE I : Contamination des milieux aquatiques par les colorants et méthodes d'élimination

I.1. Introduction	5
I.2. La pollution de l'eau	5
I.3. Les types de polluants	5
I.3.1. Les polluants organiques	5
I.3.2. Les polluants inorganiques	6
I.3.3. Les Polluants microbiologique	6
I.4. Pollution des eaux par les colorants	6
I.4.1. Définition d'un colorant	6
I.4.2. Classification des colorants	7
I.4.2.1. Classification chimique	7
I.4.2.2. Classification tinctoriale	9
I.4.3 Origine des colorants dans les eaux usées	9
I.4.4 Impact des colorants sur la qualité des eaux	10
I.4.4.1 Impact des colorants sur les paramètres organoleptiques	10
I.4.4.2 Impact des colorants sur les paramètres physiques de l'eau	10
I.4.4.3 Impact des colorants sur les paramètres chimiques	11
I.5. Technique de traitement des eaux polluées par les colorants	11
I.5.1. Traitements physiques	12
I.5.1.1. L'adsorption	12
I.5.1.2. Filtration membranaire	12
I.5.1.3. Décantation	12
I.5.2 Traitements chimiques	13
I.5.2.1. Les procédés d'oxydation avancée	13
I.5.2.2 L'oxydation chimique	13
I.5.3. Traitements physico-chimiques	13

I.5.3.1. Coagulation	14
I.5.3.2. Floculation.....	14
I.5.4. Méthodes biologiques de traitement	14
I.5.4.1. Traitement aérobie	14
I.5.4.2. Traitement anaérobie	14
I.6. Généralités sur l'adsorption	14
I.6.1. Définition de l'adsorption	15
I.6.2. Mécanisme d'adsorption	15
I.6.3. Types d'adsorption.....	16
I.6.3.1. Adsorption physique	16
I.6.3.2. Adsorption chimique.....	17
I.6.4. Facteurs influençant l'adsorption	18
I.6.5. Isothermes d'adsorption	18
I.6.6. Classification des isothermes d'adsorption.....	19
I.6.7. Modélisation des isothermes	20
I.6.7.1. Modèle de Freundlich	20
I.6.7.2. Le modèle de Langmuir	21
I.6.8. Cinétique d'adsorption	21
I.6.8.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....	22
I.6.8.2. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre	22
I.7. Conclusion.....	23
Référence bibliographiques	24

CHAPITE II : Matériaux adsorbants

II.1. Introduction	28
II.2. Définition de l'adsorbant	28
II.3. Critères de choix d'un adsorbant.....	28
II.4 Principaux d'adsorbants.....	29
II.5. Généralités sur les nanoparticules.....	30
II.5.1. Les nanoparticules métalliques.....	31
II.5.2. Domaines d'applications des nanoparticules métalliques.....	31
II.5.3. Méthodes de synthèse des nanoparticules	33
II.5.3.1. Voies physiques.....	33
II.5.3.2. Voies chimiques	34

II.5.3.3. Voies biologiques	34
II.5.4. Synthèse verte des nanoparticules	34
II.5.5. Ressources biologiques utilisées pour la synthèse verte	
Des nanoparticules	36
II.5.5.1. Biosynthèse à partir de micro-organismes.....	36
II.5.5.2. Biosynthèse à partir de plantes	36
II.5.6. Facteurs influençant la synthèse verte des nanoparticules	37
II.5.6.1. Le PH.....	37
II.5.6.2. La température	37
II.5.6.3. La pression.....	38
II.5.6.4. Le temps (Temps de réaction et de stockage).....	38
II.5.6.5. L'environnement	38
II.5.7. Les phases de synthèse verte des nanoparticules comprennent	38
II.5.8. Avantages de la synthèse verte des nanoparticules.....	39
II.5.9. Inconvénients de la synthèse verte des nanoparticules	40
II.6. Conclusion	40
Références bibliographiques	41

Partie expérimentale

CHAPITRE III : Matériels et méthodes

III.1. Introduction.....	44
III.2. Matériels et produits.....	44
III.2.1. Produits utilisés.....	44
III.2.2. Matériels	45
III.3. La plante médicinale étudiée (Laurus nobilis)	46
III.4. Synthèse des nanoparticules métalliques par voie verte	47
III.4.1. Protocole d'extraction des composés bioactifs de Laurus nobilis.....	48
III.4.2. Élaboration verte des nanoparticules d'oxydes	
Métalliques (CuO et ZnO).....	48
III.5. Méthodologie d'analyse des colorants étudiés.....	50
III.5.1. Généralités sur le Rouge Congo (RC).....	50
III.5.2. Préparation des solutions du Rouge Congo (RC).....	51
III.5.3. Méthode d'analyse du RC par UV-Visible	51
III.5.3.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	51

III.5.3.2. Courbe d'étalonnage du Rouge Congo (RC)	52
III.6. Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption	53
III.7. Essais d'adsorption	54
III.7.1. Évaluation des performances des différentes nanoparticules métalliques élaborées	54
III.7.2. Paramètres affectant l'adsorption du Rouge Congo sur le (CuO NPs).....	54
III.7.2.1. Effet de la masse du matériau	54
III.7.2.2. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption du (RC) sur (Cu NPs)	54
III.7.2.3. Détermination du point de charge nulle (pHpzc).....	55
III.7.2.4. Effet du pH initial de la solution de Rouge Congo	55
III.7.2.5. Effet de la température	55
III.8. Tracé des isothermes d'adsorption	56
III.8.1 Modélisation des isothermes d'adsorption	56
III.9. Étude cinétique de l'adsorption du colorant Rouge Congo sur les nanoparticules de cuivre (CuO NPs)	57
III.11. Conclusion	57
Référence bibliographiques	58

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction	59
IV.2. Essais d'adsorption.....	59
IV.2.1. Discussion des résultats de l'adsorption du Rouge Congo par les nanoparticules de CuO et de ZnO	59
IV.2.2. Discussion des résultats relatifs aux paramètres influençant l'adsorption du Rouge Congo sur les nanoparticules de CuO	61
IV.2.2.1. Effet de la masse de l'adsorbant.....	61
IV.2.2.2. Discussion des résultats concernant le temps d'équilibre de l'adsorption du Rouge Congo sur les nanoparticules de CuO.....	62
IV.2.2.3. Détermination du point de charge nulle (PHpzc).....	64
IV.2.2.4. Effet du pH initial de la solution du Rouge Congo	64
IV.2.2.5. Effet de la température sur la capacité d'adsorption du Rouge Congo	65
IV.3. Tracé l'isothermes d'adsorption	66

IV.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption	67
IV.4. Étude de la cinétique d'adsorption du Rouge Congo sur CuO NPs	69
IV.6. Conclusion.....	70
Conclusion général	72

Liste des tableaux

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
I.1	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	17
II.1	Caractéristiques des différents types d'adsorbants	29
II.2	Exemples d'applications basées sur les nanotechnologies	32
III.1	Quelques propriétés des produits utilisés	44
III.2	Matériels utilisés	45
IV.1	Données cinétiques de l'adsorption du Rouge Congo (RC) en fonction du temps sur les nanoparticules de CuO	59
IV.2	Données cinétiques de l'adsorption du Rouge Congo (RC) en fonction du temps sur les nanoparticules de ZnO	60
IV. 3	Cinétique d'adsorption du Rouge Congo sur les nanoparticules de CuO	62
IV.4	Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du (RC) sur CuO NPs	68
IV.5	Paramètres obtenus pour les deux modèles cinétiques étudiés	70

Liste des figures

Liste des figures

N°	Titre	Page
I.1	Structure de colorant azoïque	7
I.2	Exemple de structure colorant anthraquinonique	8
I.3	Structure de la phtalocyanine de cuivre	8
I.4	Les technologies de traitement des colorants dans les rejets textiles	12
I.5	Représentation schématique de phénomène d'adsorption	15
I.6	Trajet d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux	16
I.7	Présentation des types d'adsorption	17
I.8	Classification des isothermes d'adsorption	19
II.1	Les différentes méthodes de synthèse pour l'élaboration des nanoparticules	34
II.2	Schéma global de la synthèse verte des nanoparticules de CuO	35
II.3	Diverses ressources naturelles utilisées pour la synthèse verte de nanoparticules	37
II.4	Mécanisme de synthèse verte	39
III.1	Laurus nobilis	47
III.2	Représentation schématique des principales étapes de l'extraction des composés bioactifs des feuilles de Laurus nobilis par macération dans l'eau	48
III.3	Les étapes de formation des nanoparticules (CuO NPs)	49
III.4	Les étapes de formation des nanoparticules (ZnO NPs)	50
III.5	Structure de la molécule de Rouge de Congo	51
III.6	Préparation d'une solution mère de Rouge Congo	51
III.7	Courbe d'étalonnage du (RC)	53
III.8	Dispositif expérimental utilisé	53

III.9	Dispositif expérimental de l'adsorption du Rouge Congo par les CuO NPs à différentes températures	56
IV.1	Cinétique d'adsorption du colorant Rouge Congo (RC) sur les nanoparticules métalliques de CuO et ZnO	60
IV.2	Variation du pourcentage d'élimination du (RC) en fonction de la masse du CuONPs	61
IV.3	Courbe cinétique d'adsorption du Rouge Congo (RC) sur les nanoparticules de CuO	63
IV.4	Point de charge nulle (pHpzc) du CuO.	64
IV.5	Effet du pH sur l'adsorption du rouge Congo (RC) sur les nanoparticules de CuO	65
IV.6	Effet de la température sur l'adsorption du rouge Congo (RC) sur les nanoparticules de CuO	66
IV.7	Isothermes d'adsorption du (RC) sur CuO NPs	67
IV.8	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir	67
IV. 9	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich	68
IV.10	Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre pour l'adsorption du (RC) sur CuO NPs	69
IV.11	Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre pour l'adsorption du (RC) sur CuO NPs	69

Liste des abréviations

Liste des abréviations

MES : Matières En Suspension

NTU : Nephelometric Turbidity Unit

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

SBU : Secondary Building Unit (Unité de construction secondaire)

UV : Ultraviolet

LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance

RC: Rouge Congo

CuO NPs : Nanoparticules d'oxyde de cuivre

ZnO NPs : Nanoparticules d'oxyde de zinc

NPs : Nanoparticules

UV-Visible : Spectrophotométrie d'absorption ultraviolet-visible

K_1 : Constante de vitesse du pseudo-premier ordre

K_2 : Constante de vitesse du pseudo-second ordre

N : Paramètre d'intensité de Freundlich

PH : Potentiel hydrogène

PH_{pzc} : Point de charge nulle (pH du point de charge nulle)

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre

q_m : Capacité maximale d'adsorption (Langmuir)

q_t : Capacité d'adsorption à un temps t

R (%) : Rendement d'élimination (pourcentage)

R^2 : Coefficient de détermination

Introduction générale

Introduction générale

L'eau constitue une ressource vitale pour l'ensemble des activités humaines. Cependant, sa qualité est de plus en plus menacée par les rejets issus des activités industrielles. Parmi les principaux contaminants des milieux aquatiques figurent les colorants organiques, largement utilisés dans les industries textiles, papetière, cosmétique, pharmaceutique et agroalimentaire. Une part importante de ces colorants est rejetée dans les effluents industriels sans traitement adéquat, entraînant une contamination croissante des ressources hydriques. Même à de faibles concentrations, ces substances confèrent une coloration visible aux eaux, limitent la pénétration de la lumière et perturbent ainsi les processus biologiques des écosystèmes aquatiques. De plus, certains colorants présentent des propriétés toxiques, mutagènes et potentiellement cancérigènes. Leur structure chimique complexe leur confère une grande stabilité et une forte résistance à la biodégradation, favorisant ainsi leur persistance dans l'environnement. Face aux risques écologiques et sanitaires qu'ils engendrent, l'élimination des colorants des eaux usées constitue aujourd'hui un enjeu environnemental majeur et un objectif prioritaire pour la préservation des ressources en eau [1,2].

Les technologies conventionnelles utilisées pour l'élimination des colorants des solutions aqueuses comprennent la coagulation-floculation, les procédés d'oxydation conventionnelle et avancée, l'osmose inverse, les traitements biologiques, l'échange d'ions et l'adsorption [3]. Parmi ces méthodes, l'adsorption est considérée comme l'une des techniques les plus performantes et les plus prometteuses pour le traitement des effluents colorés. En effet, elle présente de nombreux avantages tels qu'une efficacité élevée d'élimination, une mise en œuvre simple, la possibilité de traiter des solutions faiblement concentrées, la disponibilité d'une grande variété d'adsorbants et un coût relativement faible [4]. Le principe de l'adsorption repose sur la fixation des molécules de colorant à la surface d'un matériau solide appelé adsorbant. De nombreux matériaux ont été étudiés à cet effet, notamment les argiles, les zéolites, les alumines activées, les biomasses, les résidus agricoles, les sous-produits industriels, le charbon actif ainsi que les nanomatériaux. Ces matériaux constituent des alternatives efficaces et économiques pour le traitement des effluents colorés issus de diverses activités industrielles [4,5].

Actuellement, les recherches s'orientent de plus en plus vers l'utilisation des nanomatériaux pour le traitement des eaux contaminées par les colorants, en raison de leurs propriétés physicochimiques exceptionnelles. Les nanoparticules possèdent une taille nanométrique qui leur confère une surface spécifique élevée ainsi qu'une réactivité accrue par rapport aux

matériaux conventionnels. Ces caractéristiques influencent directement leurs propriétés électroniques, catalytiques, mécaniques, optiques et biologiques, ouvrant ainsi la voie à de nombreuses applications dans les domaines industriel, biomédical, environnemental et électronique [6].

Diverses méthodes physiques et chimiques ont été développées pour la synthèse des nanoparticules, telles que l'ablation laser, la réduction chimique, la réduction photochimique et l'irradiation ultrasonore. Toutefois, ces techniques nécessitent généralement des équipements coûteux, une consommation énergétique importante ainsi que l'utilisation de réactifs potentiellement toxiques. Dans ce contexte, la synthèse verte apparaît comme une alternative prometteuse, simple, économique et respectueuse de l'environnement. Cette approche repose sur l'utilisation de ressources biologiques, notamment les extraits végétaux, comme agents réducteurs et stabilisants. Grâce à leur richesse en métabolites secondaires bioactifs, les plantes constituent une source efficace pour la biosynthèse de nanoparticules métalliques tout en limitant l'impact environnemental du procédé [7,8].

Parmi les nanomatériaux les plus étudiés figurent les nanoparticules d'oxydes métalliques, notamment l'oxyde de cuivre (CuO) et l'oxyde de zinc (ZnO). Ces matériaux présentent des propriétés physicochimiques remarquables, une stabilité élevée et une grande surface spécifique, favorisant les phénomènes d'adsorption et leur conférant un fort potentiel pour le traitement des eaux polluées [9-12].

La présente étude est consacrée à la synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) et d'oxyde de zinc (ZnO) à partir d'un extrait de feuilles de *Laurus nobilis*. Les nanoparticules obtenues sont ensuite évaluées en tant qu'adsorbants pour l'élimination du Rouge Congo, un colorant azoïque largement utilisé dans l'industrie et reconnu pour sa toxicité ainsi que sa forte persistance dans les milieux aquatiques [10-12].

Afin de répondre à la problématique abordée et d'atteindre les objectifs fixés, ce mémoire est structuré en deux parties principales.

La première partie, consacrée à l'étude bibliographique, comprend deux chapitres. Le premier chapitre présente des généralités sur la pollution des eaux par les colorants organiques, leurs origines, leurs impacts environnementaux et sanitaires, ainsi que les principales techniques de traitement mises en œuvre pour leur élimination. Le deuxième chapitre est consacré au phénomène d'adsorption, aux différents matériaux adsorbants utilisés dans le traitement des eaux usées et aux avancées récentes dans le domaine des nanomatériaux, notamment les nanoparticules d'oxydes métalliques synthétisées par voie verte.

Introduction générale

La seconde partie est dédiée à l'étude expérimentale réalisée dans le cadre de ce travail. Le troisième chapitre décrit les matériaux utilisés, les méthodes de synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) et d'oxyde de zinc (ZnO) à partir de l'extrait de feuilles de *Laurus nobilis*, ainsi les protocoles expérimentaux relatifs aux essais d'adsorption du Rouge Congo y sont également détaillés. Le quatrième chapitre est consacré à la présentation, à l'analyse et à la discussion des résultats obtenus. Une attention particulière est portée à l'évaluation des performances adsorbantes des nanoparticules synthétisées ainsi qu'à l'étude des paramètres influençant le processus d'adsorption, des modèles cinétiques et des isothermes d'adsorption.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] Forgacs, E., Cserhádi, T., & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environmental International*, 30(7), 953–971.
- [2] Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97(9), 1061–1085.
- [3] Gupta, V. K., & Suhas (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313–2342.
- [4] Kyzas, G. Z., & Kostoglou, M. (2014). Green adsorbents for wastewaters: A critical review. *Materials*, 7(1), 333–364.
- [5] Ahmed, M. J. (2016). Adsorption of dyes from wastewater using agricultural waste materials: A review. *Journal of Environmental Management*, 190, 274–282.
- [6] Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 908–931.
- [7] Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638–2650.
- [8] Singh, J., Dutta, T., Kim, K.-H., Rawat, M., Samddar, P., & Kumar, P. (2018). Green synthesis of metals and their oxide nanoparticles: Applications for environmental remediation. *Journal of Nanobiotechnology*, 16, 84.
- [9] Jethave, G., Fegade, U., et al. (2022). Adsorption of Congo Red dye on CuO nanoparticles synthesized by green method using *Nyctanthes arbor-tristis* leaf extract: Experimental and theoretical study. *International Journal of Chemical Kinetics*.
- [10] Prabha, D., et al. (2021). A facile green synthesis of ZnO nanoparticles and its adsorptive removal of Congo Red dye from aqueous solution. *Materials Today: Proceedings*, 38, 2445–2451.
- [11] Fatima, B., Siddiqui, S. I., et al. (2021). Facile green synthesis of ZnO-CdWO₄ nanoparticles and their potential as adsorbents to remove organic dye. *Environmental Pollution*, 271, 116401.
- [12] Jafarzadeh, M., et al. (2022). Green mediated combustion synthesis of copper zinc oxide using *Eryngium planum* leaf extract as a natural green fuel: Excellent adsorption capacity towards Congo Red dye. *Ceramics International*, 48(14), 20961–20973.

Partie Bibliographique

Chapitre I

*Contamination des milieux
aquatiques par les colorants et
méthodes d'élimination*

I.1. Introduction

Dans ce premier chapitre, une synthèse bibliographique est présentée afin de donner un aperçu général sur la pollution des eaux par les composés organiques, notamment les colorants industriels, ainsi que leurs impacts sur l'environnement et la santé publique.

Ce chapitre aborde également les principales techniques de traitement des eaux polluées par les composés organiques. Par ailleurs, les notions générales relatives au processus d'adsorption sont introduites, avant de présenter l'adsorption par des matériaux adsorbants innovants, largement étudiés pour l'élimination des polluants organiques de l'eau.

I.2. La pollution de l'eau

La pollution se définit comme une dégradation de l'environnement résultant de l'introduction de substances étrangères dans l'air, l'eau ou le sol, qui ne sont pas présentes naturellement dans ces milieux. Cette altération peut perturber l'équilibre des écosystèmes et engendrer des conséquences importantes, pouvant aller jusqu'à la migration ou la disparition de certaines espèces incapables de s'adapter aux changements induits.

La pollution de l'eau désigne toute modification de ses caractéristiques chimiques, physiques ou biologiques susceptible de porter atteinte aux organismes vivants qui l'utilisent. Lorsque l'être humain consomme une eau contaminée, cela peut entraîner des effets néfastes, parfois graves, sur sa santé. Par ailleurs, la présence de substances toxiques ou de contaminants chimiques peut rendre l'eau impropre à l'usage, voire totalement inutilisable [1].

I.3. Les types de polluants

I.3.1. Les polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérogènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{2-}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris [2].

I.3.2. Les 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 [3].

I.3.3. Les Polluants microbiologiques

Le rejet urbain en général présente des conditions très favorables à la prolifération de certains germes pathogènes et d'organismes vivants. On peut citer les virus, les bactéries, les protozoaires, les vers et les microchampignons. Ces différents éléments garantissent une masse permanente en germes utiles à l'épuration par biodégradation [4].

I.4. Pollution des eaux par les colorants

I.4.1. Définition d'un colorant

Le premier colorant synthétique identifié historiquement est la mauvéine.

Un colorant se caractérise comme une substance à fort pouvoir pigmentaire, qui, introduite dans un milieu, le colore en raison de sa capacité à s'y dissoudre ou à s'y disperser. Selon le Larousse, il s'agit d'une substance colorée, d'origine naturelle ou synthétique, qui, appliquée sur un support dans des conditions définies, s'y fixe durablement en lui communiquant une teinte spécifique. Ainsi, les colorants confèrent une coloration précise à un matériau ; cette couleur provient d'une interaction avec la lumière, un composé apparaissant coloré lorsqu'il absorbe certaines radiations du spectre visible (entre 380 et 750 nm) [5].

On classe généralement les colorants en deux grandes catégories : les colorants naturels et ceux issus de la synthèse chimique.

➤ Les colorants naturels

Les colorants naturels sont extraits de diverses sources telles que les plantes, les fruits, les arbres, les lichens, les insectes, ainsi que certains mollusques, généralement par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage.

Parmi ces colorants, le jaune est le plus répandu, tandis que l'indigo et le pourpre apparaissent également de manière significative dans le monde végétal [6].

➤ Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques se distinguent par une meilleure stabilité et une intensité colorimétrique plus élevée que les colorants naturels, ce qui explique leur large utilisation.

La production mondiale des colorants organiques est estimée à environ 750 000 tonnes par an, dont près de 70 % sont destinées au secteur textile (Encarta). Dans cette industrie, chaque colorant est répertorié à l'aide d'un code indiquant sa classe, sa nuance et un numéro d'identification, tel que CI Acide Yellow. Le Colour Index, composé de cinq volumes, assure la classification des colorants selon leur domaine d'utilisation (teinte, applications, solidité), leur structure chimique ainsi que leurs dénominations commerciales [6].

I.4.2. Classification des colorants

Les colorants textiles synthétiques se classent selon deux critères principaux : leur constitution chimique, définie par la nature de leurs chromophores, ou leurs méthodes d'application.

I.4.2.1. Classification chimique

La nomenclature des colorants chimiques repose sur des critères liés à leur architecture moléculaire ainsi qu'à leurs modes d'usage. Les catégories suivantes représentent les classifications les plus fréquemment adoptées dans ce domaine :

➤ Colorants azoïques

Sont caractérisés par la présence d'un groupe azoïque ($-N=N-$), à l'origine de leur couleur. On les emploie couramment pour la teinture des textiles ainsi que pour la coloration de denrées alimentaires, comme certaines confiseries et boissons.

Parmi les exemples notables, on peut citer la tartrazine et le Rouge Allura.

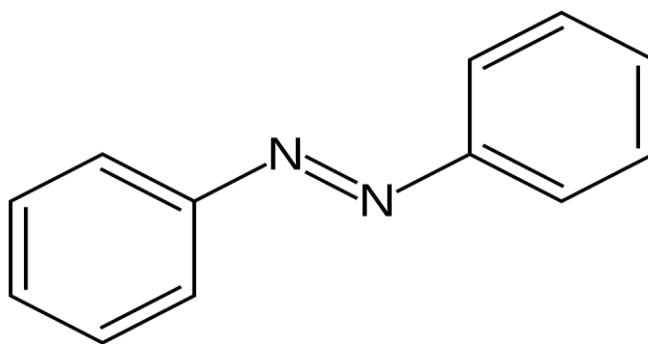


Figure I.1 : Structure d'un colorant azoïque [7].

➤ Colorants Anthraquinoniques

Ces colorants doivent leur couleur à la présence d'un noyau anthraquinone. Ils sont utilisés dans la teinture des textiles et pour la formulation de produits cosmétiques. L'anthraquinone et l'indanthrène sont des exemples représentatifs.

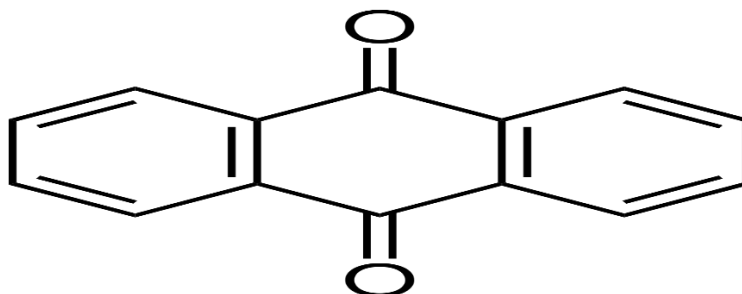


Figure I.2 : Exemple de structure colorant anthraquinonique [8].

➤ **Colorants phthalocyanines**

Sont caractérisés par un noyau phthalocyanine, qui détermine leur couleur.

Leur utilisation s'étend à la teinture des textiles ainsi qu'à la formulation de produits cosmétiques.

Le bleu de phthalocyanine et le vert de phthalocyanine en constituent des exemples typiques.

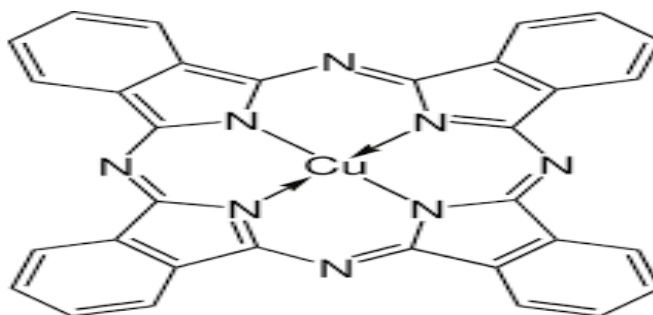


Figure I.3 : Structure de la phthalocyanine de cuivre [9].

➤ **Colorants triarylméthane**

Ces composés doivent leur coloration à la présence d'un groupe triarylméthane. Leur application concerne principalement la teinture des textiles et la formulation de produits cosmétiques. Parmi les représentants de cette famille, on peut citer le bleu de méthylène et le vert de malachite.

Il est essentiel de souligner que certains colorants synthétiques présentent un caractère toxique ou sont susceptibles de provoquer des réactions allergiques chez certains individus. De ce fait, leur emploi dans les denrées alimentaires et les textiles est encadré par des réglementations publiques et des normes de sécurité spécifiques [9].

I.4.2.2. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale repose essentiellement sur l'affinité des colorants envers les diverses fibres textiles. Ce système de classification constitue une référence indispensable Pour sélectionner les colorants appropriés et compatibles avec chaque type de tissu. Les principales catégories de cette classification sont les suivantes :

➤ **Les colorants acides ou anioniques**

Ces composés, caractérisés par une très grande solubilité aqueuse due à la présence de groupes sulfonate ou carboxylate, tirent leur nom de leur condition d'application. Ils sont en effet utilisés pour teindre les fibres animales (laine, soie) et certaines fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) dans un bain légèrement acide. L'affinité du colorant pour la fibre résulte alors de la formation de liaisons ioniques entre la fonction acide sulfonique de la molécule colorante et les groupes aminés présents à la surface de la fibre [10].

➤ **Les colorants basiques ou cationiques**

Ces colorants sont des sels d'amines organiques, propriété qui leur assure une excellente solubilité dans l'eau. Le mécanisme de fixation repose sur l'établissement de liaisons électrostatiques entre les sites chargés positivement (cationiques) du colorant et les sites chargés négativement (anioniques) de la fibre. Alors que leur emploi pour la teinture de la laine et de la soie tend à disparaître, ils ont connu un regain d'intérêt majeur avec le développement des fibres acryliques. Sur ce support, ils confèrent en effet des nuances d'une grande vivacité et d'une bonne solidité [11].

➤ **Les colorants réactifs**

Ces colorants renferment des groupes chromophores appartenant principalement aux familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur dénomination provient de la présence d'une fonction chimique réactive, telle qu'un cycle triazinique ou un groupement vinylsulfone, qui permet l'établissement d'une liaison covalente forte avec la fibre. Solubles dans l'eau, ils sont principalement employés dans la teinture du coton et peuvent également être utilisés pour la laine et les polyamides [10].

I.4.3. Origine des colorants dans les eaux usées

Les colorants sont largement sollicités dans divers secteurs industriels, notamment l'imprimerie, l'agroalimentaire, la cosmétique et le domaine médical. Toutefois, l'industrie textile demeure la source prépondérante de ces substances. La production mondiale annuelle est estimée à plus de 800 000 tonnes, dont les colorants azoïques représentent la majeure partie, soit 60 à 70 % [12]. Il est important de souligner qu'environ 15 % de cette production, soit plus

de 120 000 tonnes par an, sont rejetés dans les effluents industriels lors des processus de coloration et de lavage, en raison de la faible fixation des colorants sur les Fibres. Ces composés se retrouvent ainsi systématiquement dans les eaux usées, constituant une source majeure de pollution environnementale.

I.4.4. Impact des colorants sur la qualité des eaux

I.4.4.1. Impact des colorants sur les paramètres organoleptiques

Les caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques de l'eau destinée à la consommation influencent non seulement la santé publique, mais également ses propriétés organoleptiques. Ces propriétés sensorielles constituent un critère essentiel, puisque le consommateur évalue une eau en se fondant sur ce qu'il perçoit par la vue, l'odorat et le goût.

Ainsi, la couleur, l'odeur et la saveur de l'eau peuvent servir de premiers indicateurs, signalant parfois la présence d'un risque potentiel pour la santé [13].

I.4.4.2. Impact des colorants sur les paramètres physiques de l'eau

➤ Température

La température constitue un facteur écologique essentiel dans les milieux aquatiques. Elle dépend à la fois :

Des variations saisonnières et quotidiennes de la température ambiante, et des rejets liés aux activités humaines, comme les eaux de refroidissement.

Toute modification de la température peut avoir un impact sur la vie aquatique, entraînant ce que l'on appelle la pollution thermique [14].

Par ailleurs, la température est un paramètre déterminant pour la qualité de l'eau potable, car elle influence les réactions chimiques, biologiques et physiques. En effet, l'activité biologique des micro-organismes responsables de l'épuration des eaux usées est maximale autour de 20 °C et diminue notablement lorsque la température est de 10 °C ou de 30 °C [15].

➤ Potentiel hydrogène (pH)

Le pH mesure la concentration en protons H^+ dans l'eau et indique si elle est acide, basique ou neutre [14]. C'est un paramètre clé pour évaluer la qualité de l'eau [16] et intervient dans tous les procédés de traitement. Il permet aussi de déterminer si l'eau est agressive ou incrustante [17].

Sa mesure se fait de préférence sur place par potentiométrie. Des variations de pH, souvent dues à des rejets industriels ou au ruissellement, peuvent signaler une pollution. La vie aquatique y est très sensible : un développement optimal de la faune et de la flore exige un PH entre 6 et 9. De plus, le pH influence la disponibilité et la toxicité d'éléments comme les métaux [15].

➤ **Turbidité**

La turbidité traduit la perte de transparence de l'eau due à la présence de matières en suspension (MES). Ces particules non dissoutes proviennent de l'érosion des sols, du lessivage des zones agricoles, ou encore de la décomposition de matières organiques animales et végétales.

Elle s'exprime généralement en NTU (Nephelometric Turbidity Unit) ou en FTU (Formazin Turbidity Unit) [14].

La turbidité joue un rôle déterminant dans le traitement de l'eau, car :

- Elle constitue un indicateur de risque accru de présence de micro-organismes pathogènes ;
- Elle perturbe les procédés de désinfection : le traitement par ultraviolets devient inefficace et l'action du chlore est réduite [16] ;
- Elle réduit la pénétration de la lumière ;
- Elle limite la photosynthèse, essentielle au développement des végétaux aquatiques.

I.4.4.3. Impact des colorants sur les paramètres chimiques

➤ **Demande Chimique en Oxygène (DCO)**

La DCO exprime la quantité d'oxygène requise pour l'oxydation de la matière organique et minérale d'une eau, qu'elle soit biodégradable ou non [18]. Les effluents textiles présentent généralement des valeurs de DCO élevées [19]. Ces fortes concentrations sont toxiques pour les organismes vivants et nuisent aux écosystèmes aquatiques, affectant notamment la flore et la faune [18].

➤ **Demande Biochimique en Oxygène (DBO)**

La DBO quantifie l'oxygène consommé par les micro-organismes aérobies lors de la dégradation de la matière organique biodégradable. Un taux élevé de DBO signale une contamination organique et peut engendrer une hypoxie, privant ainsi les organismes aquatiques de l'oxygène nécessaire à leur survie. Une surveillance régulière de ce paramètre est donc essentielle pour les rejets de l'industrie textile [20].

I.5. Technique de traitement des eaux polluées par les colorants

Différentes approches permettent aujourd'hui de traiter les eaux polluées. On distingue généralement quatre grandes catégories de procédés : physiques, biologiques, physico-chimiques et chimiques [21].

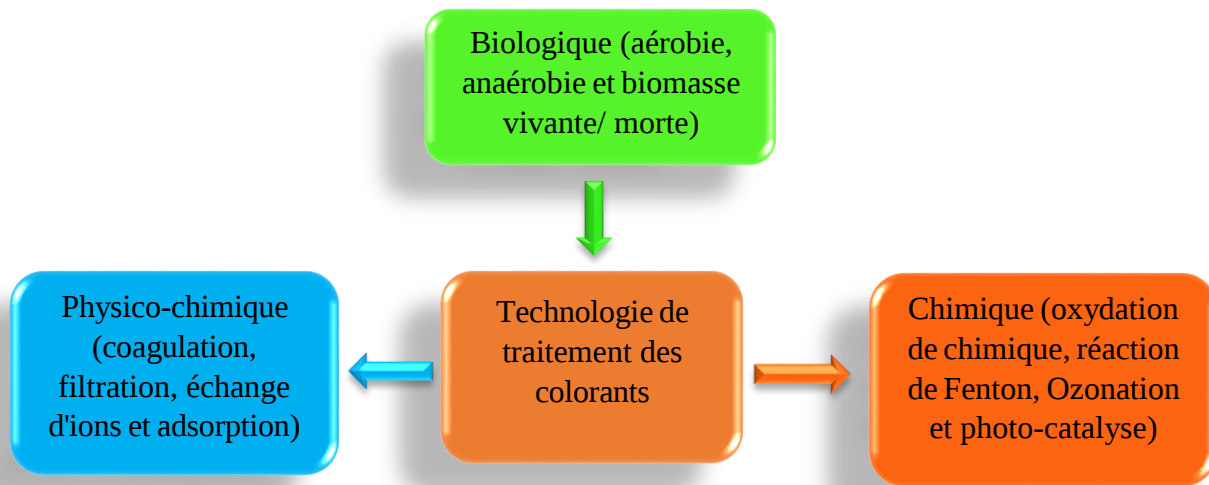


Figure I.4 : Les technologies de traitement des colorants dans les rejets textiles [22].

I.5.1. Traitements physiques

Ces traitements séparent les contaminants de l'eau pour isoler les matières solides, les liquides non miscibles et certains polluants organiques dissous. Ils incluent notamment la décantation, la filtration et l'adsorption.

Leur principal avantage est la simplicité de leurs principes, facilitant leur application. Leur principale limite est le simple transfert de la pollution vers un autre milieu. Cet inconvénient peut être atténué en les combinant à un procédé de destruction des polluants extraits [23].

I.5.1.1. L'adsorption

Ce procédé transfère les polluants vers un solide. Le charbon actif, bien que très utilisé pour la décoloration, est coûteux et nécessite une régénération. Des recherches visent à valoriser des résidus industriels (comme le grignon d'olive) ou des matériaux naturels peu coûteux (sciure, écorce, etc.) comme adsorbants économiques pour les colorants [24].

I.5.1.2. Filtration membranaire

Basée sur l'application d'une pression, elle inclut la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. L'eau traverse une membrane qui retient les substances plus grandes que ses pores. La nanofiltration et surtout l'osmose inverse (la plus répandue) sont adaptées pour éliminer partiellement la couleur et les petites molécules organiques.

Leur application est limitée par des investissements initiaux élevés et un coût de traitement du concentré très important [25].

I.5.1.3. Décantation

C'est la méthode la plus courante pour séparer les matières en suspension et les colloïdes,

utilisée dans presque toutes les stations de traitement. Son principe est d'éliminer, par gravité, les particules plus denses que l'eau. La vitesse de décantation dépend de paramètres comme la taille et la densité des particules [26].

I.5.2. Traitements chimiques

Les traitements chimiques figurent parmi les technologies les plus employées pour l'élimination de polluants toxiques, colorants, métaux lourds et composés odorants, présents dans les effluents industriels. On distingue deux grandes familles : les procédés d'oxydation avancée (POA) et l'oxydation chimique conventionnelle [22].

I.5.2.1. Les procédés d'oxydation avancée

Reposent sur la génération massive de radicaux hydroxyles. Différents oxydants, tels que le chlore, l'ozone, le dioxyde de chlore et le peroxyde d'hydrogène, sont mis en œuvre pour dégrader les polluants organiques et inorganiques en ciblant notamment les chromophores [27]. Certains POA font appel au réactif de Fenton ou à des méthodes d'oxydation photo catalytique, où l'énergie lumineuse active un catalyseur semi-conducteur. L'un des inconvénients majeurs du procédé Fenton réside dans la production de boues ferrugineuses, issues de la floculation conjointe du réactif et des colorants.

I.5.2.2. L'oxydation chimique classique

Utilise quant à elle des agents comme l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène. L'ozonation, par exemple, s'avère efficace pour dégrader les colorants synthétiques en rompant les doubles liaisons conjuguées des colorants azoïques, à l'origine de la coloration.

Toutefois, ce procédé présente plusieurs limites : formation possible de sous-produits toxiques, même à partir de colorants biodégradables [28], courte demi-vie de l'ozone dans l'eau (dix minutes à pH 7), coût élevé et forte dépendance au pH [22].

De manière générale, les procédés d'oxydation avancée restent onéreux, gourmands en réactifs, techniquement complexes et énergivores.

I.5.3. Traitements physico-chimiques

Ces procédés, utilisés principalement dans les grandes stations ou face à des variations de charge, combinent une étape de coagulation avec des sels métalliques (Fe, Al) et une étape de floculation. Les floccs formés sont ensuite séparés par clarification. Des versions avancées utilisent du micro sable pour créer des floccs lestés, accélérant la décantation.

Ils permettent un bon abattement des virus, mais un dosage mal maîtrisé des réactifs peut générer des surcoûts et un risque environnemental [29].

I.5.3.1. Coagulation

Cette phase déstabilise les colloïdes en neutralisant leurs charges électriques via l'ajout d'un coagulant. Les sels de fer et d'aluminium sont les plus utilisés. Dans certains cas, la chaux ou l'aluminate de soude sont employés pour faciliter la précipitation [30].

I.5.3.2. Flocculation

Cette étape agrège les particules déstabilisées en floccs plus gros par collision. Ces floccs peuvent ensuite être séparés. Les flocculants sont classés par leur nature (minérale/organique), origine (synthétique/naturelle) et charge électrique [30].

I.5.4. Méthodes biologiques de traitement

Ces procédés dégradent les polluants organiques par l'action de microorganismes. Ils se divisent en traitements aérobies (avec oxygène) et anaérobies (sans oxygène) [25].

I.5.4.1. Traitement aérobie

Il repose sur l'oxydation des polluants par des bactéries aérobies dans un bassin à boues activées, conduisant idéalement à la formation de dioxyde de carbone et d'eau. Après traitement, les boues sont séparées par sédimentation ; une partie est recyclée et le surplus évacué après déshydratation [25].

I.5.4.2. Traitement anaérobie

Ce procédé décompose la matière organique en l'absence d'oxygène, produisant du dioxyde de carbone et du méthane (valorisable). Efficace pour les effluents très chargés, il peut décolorer les colorants azoïques mais ne minéralise pas complètement les polluants. Un inconvénient est la formation possible d'amines plus toxiques, susceptibles de contaminer les eaux souterraines [24].

I.6. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption désigne le phénomène par lequel des molécules ou des ions se fixent à la surface d'un solide ou d'un liquide. Cette rétention résulte de diverses interactions : forces électrostatiques, liaisons de van der Waals ou effets hydrophobes.

En d'autres termes, il s'agit du processus d'adhésion de substances à la surface d'un matériau. On l'observe dans de nombreux domaines : traitement des eaux, épuration de l'air, catalyse, chromatographie ou encore séparation de mélanges.

Les matériaux capables d'adsorber sont appelés adsorbants. Parmi les plus courants figurent le charbon actif, la silice, l'alumine, les zéolithes, les résines échangeuses d'ions et les membranes sélectives.

L'adsorption trouve des applications pratiques dans l'élimination d'impuretés, la séparation de composés ou le stockage de gaz au sein de structures poreuses. Selon les conditions, elle peut être réversible ou non.

Enfin, il convient de ne pas confondre adsorption et absorption : cette dernière correspond à la pénétration d'une substance à l'intérieur d'un matériau, où elle se répartit de façon homogène.

I.6.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption constitue une méthode de traitement visant à éliminer une large gamme de composés toxiques présents dans l'environnement. Elle est principalement appliquée dans le traitement de l'eau et de l'air. Ce processus se caractérise par la fixation de molécules d'un fluide – appelé adsorbat – à la surface d'un solide, dit adsorbant. Il repose ainsi sur la capacité de certains matériaux à retenir, de manière plus ou moins réversible, des espèces telles que des gaz, des ions métalliques ou des molécules organiques. On assiste alors à un transfert de matière depuis une phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide [31].

Selon la nature des liaisons formées et l'énergie libérée lors de la fixation des molécules à la surface, on distingue deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [32].

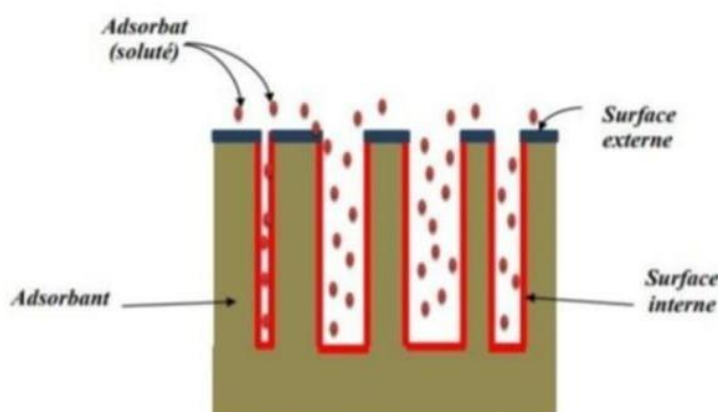


Figure I.5 : Représentation schématique du phénomène d'adsorption [31].

I.6.2. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption constitue un phénomène de transfert de matière entre une phase fluide, contenant l'espèce à adsorber désignée sous le terme d'adsorbat, et une surface solide appelée adsorbant. Ce processus se déroule selon une succession d'étapes distinctes, au cours desquelles le transfert de l'espèce s'effectue depuis la phase fluide jusqu'aux sites actifs de l'adsorbant.

La séquence mécanistique communément admise comprend les étapes suivantes :

- Diffusion vers l'interface : L'espèce à adsorber (l'adsorbat) se déplace du sein de la solution liquide vers la zone immédiatement proche de la surface solide de l'adsorbant.
- Transfert à travers le film liquide : L'adsorbat traverse la couche limite liquide (ou film) entourant les particules solides pour atteindre leur surface externe. Ce phénomène est désigné sous le terme de diffusion externe (ou extra-granulaire).
- Diffusion interne dans les pores : Après avoir atteint la surface externe des particules poreuses, l'adsorbat pénètre et migre à travers le réseau poreux interne de l'adsorbant en direction des sites réactifs. Ce processus constitue la diffusion interne (ou intra-granulaire).
- Fixation sur les sites actifs : Lorsque les molécules d'adsorbat entrent en contact avec les sites actifs disponibles à la surface interne des pores, elles y sont immobilisées par un phénomène d'adsorption proprement dit (physisorption ou chimisorption).

La figure I.6 illustre ces différentes étapes, ainsi que le trajet des molécules d'un soluté (Organique ou inorganique), lors de son adsorption sur un matériau solide microporeux [33].

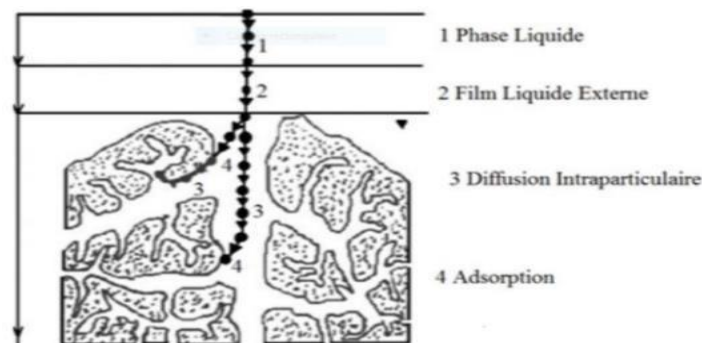


Figure I.6 : Trajet d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux [33].

I.6.3. Types d'adsorption

On distingue fondamentalement deux types d'adsorption, qui diffèrent à la fois par les énergies impliquées et par leur nature propre [34].

I.6.3.1. Adsorption physique

La physisorption est un phénomène d'origine physique, déclenché par des forces de type Van der Waals qui fixent l'adsorbat à la surface de l'adsorbant. Réversible, elle résulte d'interactions attractives entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Ses caractéristiques principales sont :

- La vitesse d'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption généralement proche de la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité aisée et l'absence de spécificité notable [34].

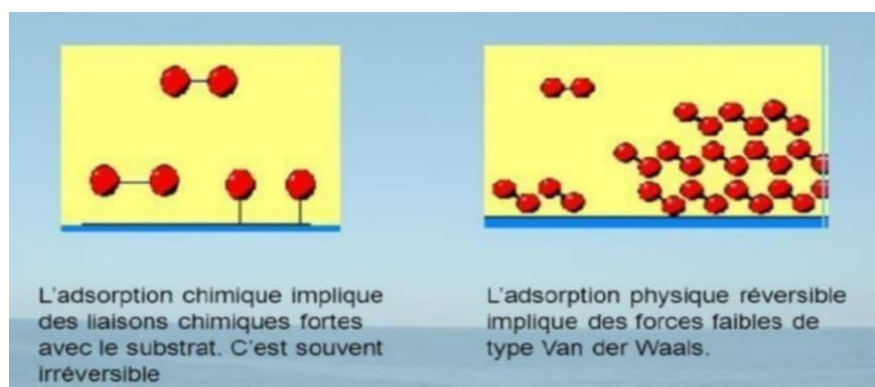


Figure I.7 : Présentation des types d'adsorption [35].

I.6.3.2. Adsorption chimique

Il s'agit dans ce cas d'une véritable liaison chimique, dont les énergies sont typiquement de l'ordre de $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou plus. Par sa spécificité, son énergie d'activation et la chaleur libérée, ce phénomène s'apparente à une réaction chimique entre les molécules en solution et la surface du support.

Il conduit à la formation de liaisons fortes (covalentes ou datives) entre l'adsorbat et l'adsorbant, et la couche adsorbée reste monomoléculaire.

Plus lente que la physisorption, la chimisorption requiert une énergie d'activation. Il est à noter que la physisorption constitue souvent une étape préalable à la chimisorption ; un apport d'énergie (thermique, par exemple) permet alors de franchir la barrière énergétique nécessaire à l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat [36].

Tableau I.1 : comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [37].

Propriétés	adsorption physique	adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de van der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparée à T d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevé que la t d'ébullition de l'adsorbât Individualité

Individualité des molécules	L'individualité des molécules sont conservées	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/mol
Énergie mise en jeu	Faible	Élevée
Type de formation faible	Formation en multicouches Élevée	Formation en monocouche

I.6.4. Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption, en particulier la capacité de rétention et la cinétique d'une substance sur un matériau, est conditionné par de nombreux paramètres liés aux propriétés du support et du substrat.

Parmi les facteurs déterminants, on peut citer :

- **La concentration initiale de l'adsorbat** : Ce paramètre joue un rôle essentiel sur la capacité d'adsorption du système.
- **Le pH du milieu** : Toute modification du pH réduisant la solubilité de l'adsorbat dans le solvant considéré entraîne une augmentation du taux d'adsorption.
- **La température** : La quantité adsorbée à l'équilibre croît lorsque la température baisse, indiquant que le processus est favorisé aux températures plus basses [38].
- **Le temps de contact adsorbat-adsorbant** : L'évolution de l'adsorption en fonction du temps permet d'évaluer la quantité fixée à différents intervalles. La durée nécessaire pour atteindre l'équilibre représente un paramètre économique majeur dans la conception des systèmes de traitement.

I.6.5. Isothermes d'adsorption

La description d'un procédé d'adsorption fait couramment intervenir une isotherme d'adsorption. Cette courbe représente la dépendance entre la quantité de soluté fixée par unité de masse d'adsorbant (q_e ou X/m) et la concentration résiduelle du soluté dans la phase liquide (C_e). Elle est établie expérimentalement, à température fixée, par des essais en laboratoire : on ajoute des masses connues d'adsorbant à des volumes d'eau contenant le soluté

à traiter, et après un temps de contact choisi, on détermine la concentration restante du soluté en solution [39].

La quantité adsorbée est évaluée au moyen de la relation :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V = \frac{X}{m} \quad (I.1)$$

Où :

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L) ;

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L) ;

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g) ;

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg) ; $X = (C_0 - C_e).V$;

m : masse d'adsorbant (g) ;

V : volume de la solution (L).

Certains chercheurs ont rassemblé un grand nombre d'isothermes de Langmuir et ont observé qu'elles pouvaient se classer en quatre types, classification qui a pu être reliée de manière assez précise à différents mécanismes de fixation [39].

I.6.6. Classification des isothermes d'adsorption

En pratique expérimentale, on classe les isothermes d'adsorption en quatre grandes catégories : Type S (sigmoïde), Type L (de type Langmuir), Type H (haute affinité), Type C (partition constante). La figure I.8 représente les profils caractéristiques correspondant à ces différents types d'isothermes [40].

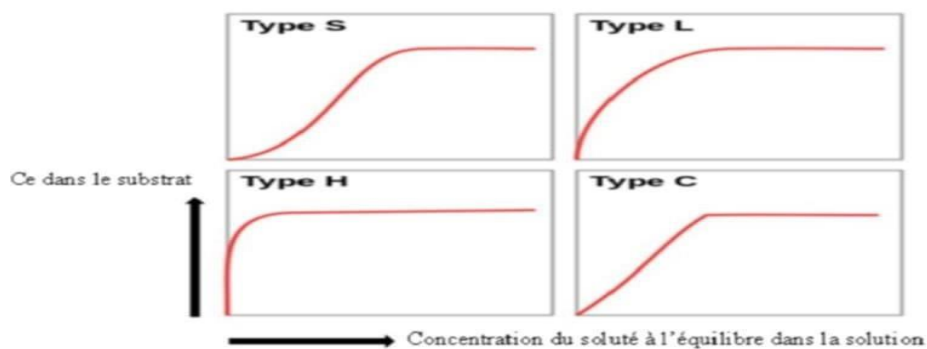


Figure I.8 : Classification des isothermes d'adsorption [41].

- **Le type L**, révèle une affinité relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- **Le type S**, montre une augmentation de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbat.

- **Le type C**, traduit une répartition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant, l'adsorption étant proportionnelle à la concentration.
- **Le type H**, indique une affinité très élevée entre le substrat et le support [41].

I.6.7. Modélisation des isothermes

La modélisation d'une isotherme d'adsorption consiste à en établir une représentation mathématique aussi précise que possible, permettant de prédire des valeurs très proches des données expérimentales. Pour y parvenir, plusieurs corrélations ont été proposées, chacune ayant démontré son adéquation avec un ou plusieurs types d'isothermes. Parmi les modèles existants, ceux de Freundlich et de Langmuir sont les plus utilisées pour la modélisation des isothermes d'adsorption [42].

I.6.7.1. Modèle de Freundlich

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption Énergétiquement différents), on utilise le modèle d'adsorption de Freundlich (1926) qui ne Repose sur aucune théorie particulière. L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution.

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (I.2)$$

L'isotherme de Freundlich est généralement représentée sous forme linéaire :

$$\ln q_e = (1/n) \ln C_e + \ln K_F \quad (I.3)$$

Avec :

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g) qui caractérise le Pouvoir adsorbant du solide, lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente [43].

$1/n$: Paramètre relié à l'intensité d'adsorption. La valeur de $1/n$ donne la forme de l'isotherme d'adsorption :

- $1/n = 1$: L'isotherme est linéaire de type C ;
- $1/n > 1$: L'isotherme est convexe de type S ;
- $1/n < 1$: L'isotherme est concave de type L ;
- $1/n \ll 1$: L'isotherme est de type H.

La droite tracé de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permet de déduire les valeurs des constants de Freundlich : K_F et n .

I.6.7.2. Le 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 :

- 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 [44] :

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{I.4})$$

Où :

q_m : La capacité maximale d'adsorption dépendant des conditions expérimentales (mg/g).

K_L : La constante d'adsorption de Langmuir, est liée à la température et au système adsorbant-adsorbat.

C_e : concentration de l'adsorbat en phase liquide à l'équilibre (mg/L).

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est décrite par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (\text{I.5})$$

Ainsi, une courbe représentative de (C_e/q_e) en fonction de (C_e) aboutit à une ligne droite de pente $(1/q_m)$ et un ordonnée de $(1/K_L q_m)$.

I.6.8. Cinétique d'adsorption

L'étude du processus d'adsorption repose sur différents modèles cinétiques, parmi lesquels figurent ceux décrivant une réaction chimique, une diffusion ou un transfert de masse. Pour l'analyse des données expérimentales, les approches les plus fréquemment employées sont les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre.

I.6.8.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre postule que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à l'écart entre la capacité d'adsorption maximale et la quantité déjà adsorbée à la surface [45].

Son équation cinétique se présente classiquement sous la forme suivante :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I.6})$$

Avec :

K_1 : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}).

q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

I.6.8.2. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre

Le modèle de pseudo-deuxième ordre considère que la vitesse d'adsorption dépend à la fois de la surface disponible pour le processus et de la concentration de l'adsorbat en solution [46].

Son équation cinétique s'exprime habituellement comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.7})$$

Où :

K_2 : Constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g. mg/min)

q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

I.7. Conclusion

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés en premier lieu à la pollution des eaux, et plus précisément à la pollution par les colorants, en raison de leurs implications dans plusieurs problèmes environnementaux et sanitaires.

En deuxième lieu, nous avons essayé d'énumérer les divers procédés de dépollution comme : la coagulation-floculation, l'osmose inverse, l'échange d'ions, les procédés d'oxydation classique, les procédés d'oxydation avancée et l'adsorption. Parmi les procédés cités, nous nous sommes intéressés au procédé d'adsorption, qui est considérée comme une méthode efficace et économique utilisée pour l'élimination effective des polluants des eaux chargées en colorants.

Références bibliographiques

- [1] H. N., & Amina, H. (2017). Étude géochimique de la pollution organique et minérale des eaux souterraines du Complexe Terminal (CT) de la cuvette d'Ouargla (Mémoire de master). Université Kasdi Merbah, Ouargla.
- [2] Koller, E. (2004). Traitement des pollutions industrielles : eau, air, déchets, sols, boues. Paris, France : Dunod.
- [3] Benarab, F. (2023). Élimination d'un polluant organique par adsorption sur un charbon naturel (Mémoire de master). Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi, Bordj Bou Arreridj, Algérie.
- [4] Koprivanac, N., & Kušić, H. (2009). Hazardous organic pollutants in colored wastewaters. Nova Science Publisher.
- [5] Mecheddou, C., & Barr, K. (2018). Valorisation des carapaces des crevettes dans la dépollution des eaux : Extraction du chitosane et optimisation des procédés [Mémoire de master].
- [6] Bouchiha, S. K., & Sous, M. (2017). Étude de l'adsorption de colorants textiles sur la bentonite (Mémoire de fin d'études). École Nationale Polytechnique, Alger.
- [7] Ben Mansour, H., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des Sciences de l'Eau*, 24(3), 209–238.
- [8] Hammami, S. (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : Application à la dépollution des rejets industriels (Thèse de doctorat). Université Paris-Est / Université Tunis El Manar.
- [9] Amalric, L., Guillard, C., Blanc-Brude, E., & Pichat, P. (1996). Correlation between the photocatalytic degradability over TiO_2 in water of Meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties. *Water Research*, 30, 1137–1342.
- [10] Laoubi, C. (2017). La dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (TiO_2 /ultraviolet) (Mémoire de master). Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi.
- [11] Ben Mansour, H., & Chekir-Ghedira, L. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des Sciences de l'Eau*.
- [12] Zollinger, H. (2003). Color chemistry: Syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments (3e éd.). Wiley-VCH.

- [13] Organisation mondiale de la Santé. (2000). Directives de qualité pour l'eau de boisson (2e éd.). Organisation mondiale de la Santé.
- [14] Benkaddour, B. (2018). Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'oued Chélif (Algérie). Université de Perpignan.
- [15] Doumbia, M. (2017). Étude évolutive des dérives de l'azote sur l'eau du fleuve Niger au point de rejets liquides du Marigot de Magnabougou (Mémoire de master). Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB).
- [16] Centre Régional pour l'Eau Potable et l'Assainissement à Faible Coût. (2007). Contrôle et suivi de la qualité des eaux usées : Protocole de détermination des paramètres physico-chimiques et bactériologiques. CREPA.
- [17] Haidar, C. (2014). Évaluation de la qualité de l'eau du bassin supérieur de la rivière du Litani, Liban : Approche hydrogéochimique (Thèse de doctorat). Université de Lorraine.
- [18] Abu Bakar, N., Othman, N., Yunus, Z. M., Daud, Z., Norisman, N. S., & Hisham, M. H. (2020). Physico-chemical water quality parameters analysis on textile. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 498(1), 012077.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/498/1/012077>
- [19] Bidu, J. M., Van der Bruggen, B., Rwiza, M. J., & Njau, K. N. (2021). Current status of textile wastewater management practices and effluent characteristics in Tanzania. Water Science and Technology, 83(10), 2363–2376.
<https://doi.org/10.2166/wst.2021.133>
- [20] Mohabansi, N. P., Tekade, P., & Bawankar, S. (2011). Physico-chemical and microbiological analysis of textile industry effluent of Wardha region. Current World Environment, 6(1), 40–44.
<https://doi.org/10.12944/CWE.6.1.24>
- [21] Douadi, M., & Medakene, A. (2017). Étude de l'adsorption d'une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif (Mémoire de master). Université Kasdi Merbah, Ouargla.
- [22] Adane, T., Adugna, A. T., Alemayehu, E., & Rehman, R. (2021). Textile industry effluent treatment techniques. Journal of Chemistry, 2021, 1–14.
<https://doi.org/10.1155/2021/5314404>
- [23] Moumenine, S. (2011). Élimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant (Mémoire de master). Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen.

- [24] Oubagha, N. (2012). Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques (Mémoire de magister). Université de Tizi Ouzou.
- [25] Salmi, D., & Slimani, K. (2014). Application de l'électroflottation-électrocoagulation pour l'élimination d'un colorant textile : Cas du Bleu d'indanthrène RS (Mémoire de master). Université A. Mira, Béjaïa.
- [26] Bengattane, A., & Ben Ali, A. (2015). Traitement des eaux usées de la ville d'El-Oued à l'aide des matériaux à base d'argile (Mémoire de master). Université Kasdi Merbah, Ouargla.
- [27] Hassaan, M. A., & El Nemr, A. (2017). Advanced oxidation processes for textile wastewater treatment. *International Journal of Photochemistry and Photobiology*, 2(3), 85–93. <https://doi.org/10.11648/j.ijpp.20170203.13>
- [28] Behera, M., Nayak, J., Banerjee, S., Chakraborty, S., & Tripathy, S. K. (2021). A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105277. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105277>
- [29] Belahmadi, M. S. O. (2011). Étude de la biodégradation du 2,4-dichlorophénol par le microbiote des effluents d'entrée et de sortie de la station d'épuration des eaux usées d'Ibn Ziad (Mémoire de magister). Université Mentouri, Constantine.
- [30] Benhamed, I. (2015). Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique (Thèse de doctorat). Université de Toulouse.
- [31] Desjardins, R. (1990). *Le traitement des eaux* (2e éd. revue).
- [32] Mechrafi, E. (2002). Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux.
- [33] Salmi, D., & Slimani, K. (2014). Application de l'électroflottation-électrocoagulation pour l'élimination d'un colorant textile : Cas du Bleu d'indanthrène RS (Mémoire de master). Université A. Mira, Béjaïa.
- [34] Benosman, A. (2011). Dépollution des eaux usées sur un support naturel chitosane-bentonite (Mémoire de magister). Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen.
- [35] Rachidi, M. H. (1994). Étude de l'adsorption de l'octaéthylporphyrine de nickel sur les apatites phosphocalciques.
- [36] Thomas, O., & Burgess, C. (2007). *Techniques and instrumentation in analytical chemistry – Vol. 27: UV-visible spectrophotometry of water and waste water*. Elsevier.

- [37] Naima, A. (2019). Étude des caractéristiques physico-chimiques du charbon (brut et activé) et application à l'adsorption (Mémoire de master). Université Mohamed Khider, Biskra.
- [38] Zohra, G. F. (2018). Élimination du colorant bleu de méthylène sur un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes (Mémoire de master). Université Kasdi Merbah, Ouargla.
- [39] Bouaiche, F. (2016). Étude comparative de la capacité adsorbante de charbon actif commercial TE80 et issu de noyaux de datte : Cas de quelques paramètres de pollution dans les eaux usées de la STEP de Sidi Khouiled (Ouargla) (Mémoire de master). Université Kasdi Merbah, Ouargla.
- [40] Siham, B., & Kholoud, B. (2022). Étude de l'élimination d'un colorant (bleu de méthylène) en solution aqueuse sur les noyaux de dattes (Mémoire de master). Université Amar Telidji, Laghouat.
- [41] Bouchiha, M. K. S., & Sous, M. (2017). Étude de l'adsorption de colorants textiles sur la bentonite (Mémoire de fin d'études). École Nationale Polytechnique, Alger.
- [42] Fellah, O. (2018). Étude comparative de différents adsorbants dans l'élimination des nitrates des rejets synthétiques des industries photovoltaïques (Thèse de doctorat). Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen.
- [43] Aziza, A., & Mouna, B. (2019). Mémoire de fin d'études en sciences et génie de l'environnement. Université de Jijel.
- [44] Perrin, R., & Scharff, J.-P. (2002). Chimie industrielle (2e éd., pp. 661–669). Paris.
- [45] Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451–465.
- [46] Nouzhabouziane, N. (2007). Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre (Mémoire de master). Université Mentouri, Constantine.

Chapitre II
Matériaux adsorbants

II.1. Introduction

Les matériaux adsorbants jouent un rôle essentiel dans les procédés de traitement des eaux grâce à leur capacité à retenir efficacement divers polluants. Ces dernières années, la synthèse verte a suscité un intérêt croissant pour la préparation de nouveaux adsorbants à partir de ressources naturelles, offrant ainsi une alternative écologique, économique et durable aux méthodes de synthèse conventionnelles. Ce chapitre présente les principaux matériaux adsorbants ainsi que les concepts fondamentaux de la synthèse verte utilisés pour leur élaboration.

II.2. Définition de l'adsorbant

Les adsorbants sont des matériaux solides poreux, caractérisés par une surface spécifique élevée et un volume poreux important. Ils ont la capacité de fixer à leur surface, par un phénomène d'adsorption, des molécules présentes en phase gazeuse ou liquide. Leur capacité d'adsorption dépend essentiellement de leurs propriétés texturales, notamment la surface spécifique, le volume poreux ainsi que la distribution de la taille des pores, qui déterminent l'accessibilité des molécules à la surface interne de l'adsorbant. Conformément à la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), on distingue trois catégories d'adsorbants selon le diamètre de leurs pores (d_p) [1] :

- ✓ Les microporeux : $d_p < 2 \text{ nm}$;
- ✓ Les mésoporeux : $2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$;
- ✓ Les macroporeux : $d_p > 50 \text{ nm}$;

Les adsorbants les plus couramment utilisés dans le domaine du traitement des eaux sont les charbons actifs, les zéolithes, le gel de silice et l'alumine activée.

II.3. Critères de choix d'un adsorbant

L'utilisation d'un adsorbant dépend non seulement de son coût et de son abondance dans la nature, mais aussi des résultats des études portant sur son efficacité et ses performances, afin de disposer d'un matériau capable de répondre aux besoins liés à la protection de l'environnement [2].

Le choix d'un adsorbant adapté à une application de séparation spécifique dépend essentiellement de sa structure interne. Les variations de structure et des propriétés adsorbantes qui en découlent sont influencées à la fois par la nature de l'adsorbant et par les conditions de sa préparation. Un adsorbant doit satisfaire à un certain nombre de critères, dont les plus importants sont [3] :

- une capacité d'adsorption élevée ;
- une grande efficacité ;
- une forte sélectivité ;
- une bonne résistance physique ;
- une inertie chimique ;
- une aptitude à une régénération facile ;
- un faible coût.

II.4. Principaux d'adsorbants

Dans l'industrie, les adsorbants les plus couramment utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Ces dernières années, les nanomatériaux, notamment les nanoparticules, ont également émergé comme des adsorbants prometteurs grâce à leurs propriétés physicochimiques remarquables et à leur capacité élevée d'adsorption. Le tableau II.1 présente les caractéristiques des principaux adsorbants utilisés.

Tableau II.1 : Caractéristiques des différents types d'adsorbants [4].

	Caractéristiques	
	Origine (précurseur)	Méthode d'obtention et principales caractéristiques
Les charbons actifs	• Charbon ou matériaux végétal.	• Préparés par pyrolyse. • Plusieurs centaines de qualités suivant le précurseur et les conditions de traitement.
Les zéolithes	• Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(\text{AlO}_2 \text{ M}, n \text{ SiO}_2)$. (M est un métal alcalin ou alcalino-terreux, $n \geq 1$).	• Cristaux par pyrolyse. • Plus de 100 espèces différentes par la valeur de n et la structure cristallographique.

Les gels de silice	• $(\text{SiO}_2)_n, (\text{H}_2\text{O})_x$	• Procédé hydrothermal. (formation du $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ puis polycondensation progressive) • Adsorption préférentielle par liaison hydrogène. • Surface spécifique 350 à 800 m^2/g.
Le noir animal	• Os d'animaux	• Carbonisation en absence d'air • Surface spécifique de l'ordre de 120 m^2/g.
Les argiles activées	• Des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes.	• Produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. • Structure cristalline différente de celle des Zéolithes.
Les alumines activées	Al_2O_3	• Produit de synthèse. • Surface couverte de groupements Al OH • Adsorption préférentielle par liaison hydrogène. • Adsorbants amorphes, moyennement polaire et hydrophiles. • Surface spécifique 150 à 300 m^2/g.

II.5. Généralités sur les nanoparticules

Le terme de « nanoparticule » (NP) est généralement utilisé pour désigner des matériaux ayant au moins une de leurs dimensions inférieure à 100 nm [5,6] Étant donné que le rayon typique d'un atome est de l'ordre de 0,1 nm, une NP peut être constituée de quelques dizaines à plusieurs centaines d'atomes. À titre d'exemple, les fullerènes, qui comptent parmi les NPs les plus étudiées, ne sont constitués que de 60 ou 70 atomes de carbone.

Cette dimension extrêmement réduite confère aux nanoparticules des propriétés physico-chimiques uniques, très différentes de celles des matériaux massifs ou des atomes isolés. Leurs principales caractéristiques sont :

- **La surface spécifique :** C'est la caractéristique la plus cruciale. Grâce à leur petite taille, la majorité des atomes se situent à la surface de la particule, ce qui augmente

considérablement sa réactivité chimique et sa capacité d'interaction avec le milieu environnant.

- **La taille et la dispersion :** Les NPs peuvent se présenter sous forme mono-disperse (taille uniforme) ou poly-disperse (gamme de tailles variées) [7].
- **La morphologie :** Elles présentent des formes diverses (sphères, tubes, plaques, nanofeuillets, etc.) qui influencent leurs performances techniques.
- **L'état de division :** Selon le milieu, les NPs peuvent exister sous forme de particules primaires, d'agglomérats (liaisons faibles de Van Der Waals) ou d'agrégats (liaisons chimiques fortes).

Sur la base de leurs propriétés chimiques et morphologiques, les nanoparticules sont classées en plusieurs catégories majeures :

- **NPs à base de carbone :** tels que les fullerènes, les nanotubes de carbone, le graphène et le noir de carbone.
- **NPs métalliques et oxydes métalliques :** incluant l'argent (Ag), l'or (Au), ainsi que les oxydes de fer, de zinc et de cuivre.
- **NPs céramiques :** matériaux inorganiques non métalliques.
- **NPs organiques et polymères :** incluant les polymères organiques et les nanostructures à base de lipides.
- **NPs d'origine biologique :** synthétisées par ou à partir de systèmes biologiques.

II.5.1. Les nanoparticules métalliques

Les nanoparticules métalliques sont composées exclusivement de précurseurs métalliques. Grâce à leur résonance plasmonique de surface localisée (LSPR), elles présentent des propriétés optoélectriques remarquables. Celles à base de métaux alcalins ou nobles, comme le cuivre (Cu), ainsi que d'autres métaux selon les applications, notamment le zinc (Zn). Affichent une large bande d'absorption dans le domaine visible du spectre électromagnétique solaire. Maîtriser la synthèse de leurs facettes, taille et morphologie est essentiel pour les matériaux avancés actuels. En raison de ces performances optiques exceptionnelles, ces nanoparticules sont utilisées dans de nombreux secteurs de la recherche [8].

II.5.2. Domaines d'applications des nanoparticules métalliques

Contrairement aux objets de grande taille fabriqués avec un même matériau, les nano-objets présentent souvent des propriétés nouvelles et surprenantes. C'est pourquoi ils sont exploités dans de très nombreux secteurs comme l'agroalimentaire, l'aéronautique, la cosmétique, la

pharmacie, l'informatique ou encore l'énergie. Le tableau II.2 illustre cette diversité d'applications en reliant chaque nano-objet à la propriété clé qu'il vise à améliorer [9].

Tableau II.2: Exemples d'applications basées sur les nanotechnologies.

propriétés	applications
Optique	Enduits anti-reflets destinés à des surfaces présentant un indice de réfraction donné.
Magnétique	-Milieux de stockage de densité renforcée. -Nanoparticules magnétiques permettant d'obtenir des détails plus fins et un meilleur contraste en imagerie par résonance magnétique
Thermique	-Améliorer le transfert thermique des capteurs solaires vers les réservoirs de stockage. -Rendre plus performants les fluides réfrigérants dans les transformateurs.
Mécanique	-Meilleure résistance à l'usure · -Nouvelles propriétés anti-corrosion. -Matériaux de structure innovants : des composites plus solides et plus légers.
Electronique	-Composants (ex. : condensateurs) plus petits et à haute performance, adaptés aux petits appareils comme les téléphones portables. -Écrans plus larges, plus lumineux, plus efficaces et moins chers.
Energie	-Batteries à plus haute densité énergétique et à durée de vie prolongée. -Stockage de l'hydrogène par nanoclusters métalliques. -Piles solaires à ultra haut rendement pour les énergies renouvelables.

	-Catalyseurs optimisant l'efficacité des moteurs à combustion pour une meilleure économie de carburant.
Biomédicale	-Pansements antibactériens à base d'argent. -Sondes de détection de maladies (points quantiques). -Systèmes programmés de libération de médicaments. -Aliments et boissons « interactifs » dont la couleur, la saveur ou la composition nutritionnelle s'adapte au goût du repas ou à l'état de santé.
Environnementale	-Dépollution des sols contaminés. -Polymères biodégradables. -Traitement des rejets industriels. -Filtration des eaux plus efficace et plus facile à mettre en œuvre.
Cosmétique	-Écrans solaires inorganiques à haute efficacité.

II.5.3. Méthodes de synthèse des nanoparticules

Il existe trois grandes catégories de méthodes pour synthétiser des nanoparticules : les voies physiques, chimiques et biologiques [10].

II.5.3.1. Voies physiques

Parmi les techniques employées figurent le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). En PVD, le matériau est vaporisé par chauffage dans un four ou par laser pulsé, puis la vapeur se condense sur une surface froide. Par exemple, pour obtenir des nanotubes de carbone à simple paroi, on vaporise une cible de carbone dans un four à environ 1500 K à l'aide d'un laser, et on laisse la vapeur se condenser sur une surface froide. Un gaz inerte est injecté dans le réacteur pendant l'opération pour éviter l'oxydation de la vapeur de carbone. En CVD, une réaction chimique se produit en phase vapeur entre deux matériaux ou plus, et/ou la vapeur réagit avec le matériau cible.

II.5.3.2. Voies chimiques

Elles présentent l'avantage d'être simples, peu coûteuses en équipement, avec des températures de synthèse relativement basses ($< 350\text{ }^{\circ}\text{C}$), et offrent la possibilité d'incorporer des atomes ou ions dopants étrangers lors de la synthèse. Ces méthodes sont facilement industrialisables et permettent d'obtenir de grandes quantités de matériaux avec différentes tailles et formes. En outre, elles autorisent l'auto-assemblage ou la structuration. On peut citer ici la méthode sol-gel.

II.5.3.3. Voies biologiques

Elles reposent sur l'utilisation de micro-organismes (champignons, bactéries, actinomycètes – des procaryotes), d'extraits de plantes ou d'enzymes, ainsi que sur l'utilisation de matrices telles que l'ADN, les membranes, les virus et les diatomées.

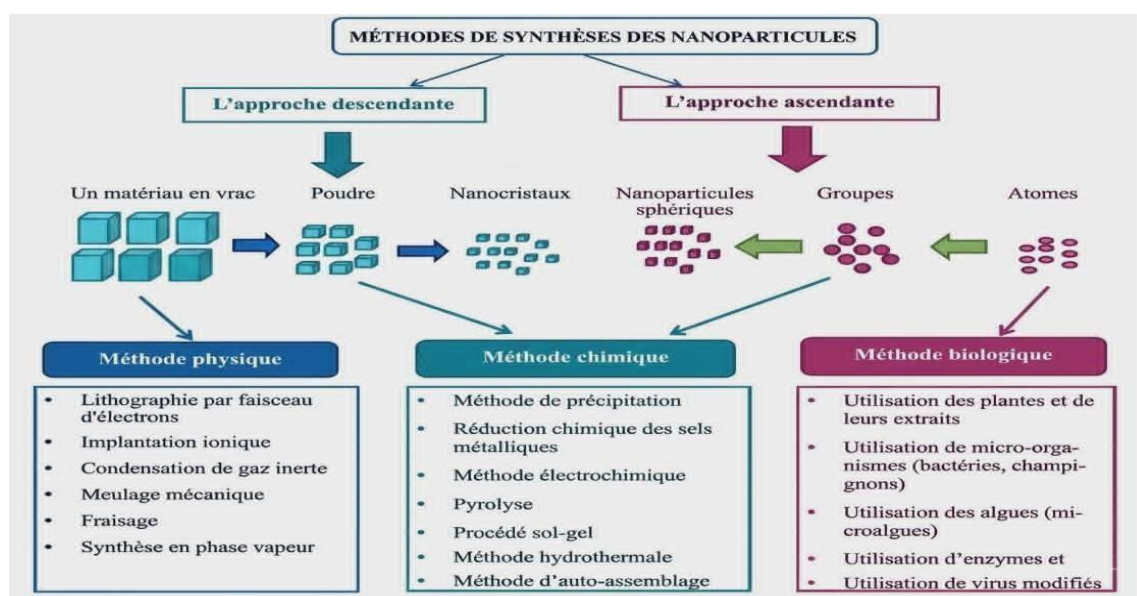


Figure II.1 : Les différentes méthodes de synthèse pour l'élaboration des nanoparticules [11].

II.5.4. Synthèse verte des nanoparticules

L'engouement pour la biosynthèse des nanoparticules n'a cessé de croître face aux coûts élevés et aux nuisances environnementales des procédés physico-chimiques classiques. Pour contourner ces problèmes, les chercheurs privilégient de plus en plus l'usage d'extraits de plantes et de micro-organismes pour élaborer des nanoparticules. Les approches vertes incitent les scientifiques à limiter les produits chimiques toxiques et à diminuer la production de déchets en travaillant en milieu aqueux. Cette synthèse dite « verte » constitue une voie novatrice pour lutter contre la pollution en prévenant les atteintes à l'environnement.

La fabrication des nanoparticules métalliques repose majoritairement sur diverses techniques physiques et chimiques exigeant de fortes pressions et de hautes températures. En règle générale, les méthodes physiques sont énergivores et nécessitent un vide poussé [12,13], tandis que les méthodes chimiques sont onéreuses et polluantes [14,15]. De plus, ces dernières laissent souvent des espèces chimiques toxiques adsorbées à la surface des nanoparticules, ce qui peut causer des effets indésirables dans les applications médicales [16].

La synthèse verte de nanoparticules se démarque des autres approches par sa simplicité, son faible coût, sa reproductibilité relative et l'obtention fréquente de matériaux plus stables. Les matières végétales apparaissent comme les candidates les plus adaptées à une production à grande échelle et représentent des alternatives écologiques aux procédés physiques et chimiques [17]. Diverses techniques permettent la synthèse de nanoparticules métalliques naturelles à partir de réactifs d'origine végétale (feuilles, racines, latex, graines, tiges) ou de micro-organismes.

Recourir aux plantes pour produire des nanoparticules offre plusieurs atouts : leur disponibilité, leur manipulation sans danger et leur grande capacité à transformer des métabolites pouvant participer aux réactions de réduction. La synthèse verte des nanoparticules suit une logique ascendante (bottom-up), où la réaction principale repose sur des mécanismes d'oxydoréduction. Ce sont généralement les composés phytochimiques antioxydants des plantes ou les enzymes microbiennes qui réduisent les composés métalliques en nanoparticules. Les composés phénoliques comptent parmi les principaux agents actifs impliqués dans ces réactions.

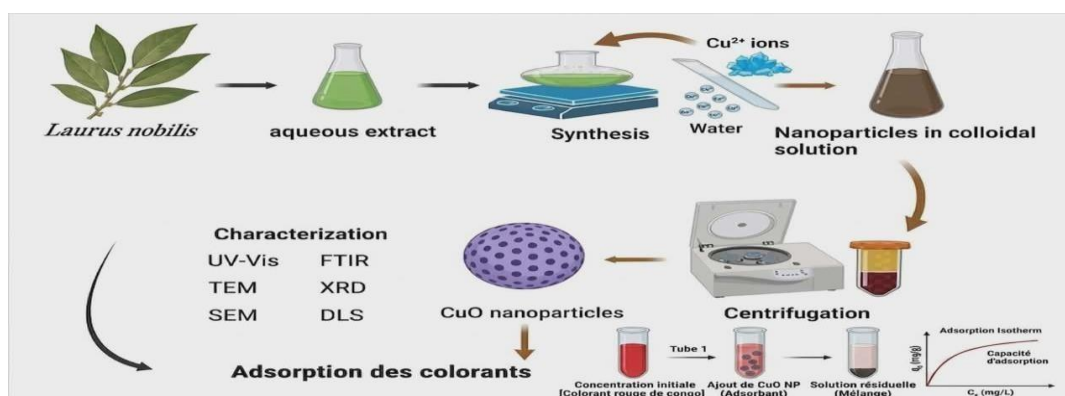


Figure II.2 : Schéma global de la synthèse verte des nanoparticules de CuO [18].

II.5.5. Ressources biologiques utilisées pour la synthèse verte des nanoparticules

II.5.5.1. Biosynthèse à partir de micro-organismes

Les micro-organismes sont des êtres vivants microscopiques incluant les bactéries, les champignons et certains virus. Plusieurs d'entre eux possèdent la capacité de survivre et de se développer dans des milieux riches en ions métalliques, grâce à leurs mécanismes de résistance. Dans le cadre de la chimie verte, la synthèse microbienne des nanoparticules constitue une approche innovante associant biotechnologie et nanotechnologie [19]. Elle a permis la production biologique de différents nanoéléments tels que le platine, le tellure, ainsi que des nanoparticules d'or et d'argent, entre autres.

Cette voie de synthèse s'inscrit dans un domaine interdisciplinaire regroupant la microbiologie, la biotechnologie et la nanoscience, donnant naissance à ce que l'on appelle la « nanobiotechnologie » [20]. La formation de nanoparticules métalliques par les bactéries repose principalement sur l'activité de composés cellulaires à pouvoir réducteur. Il est important de noter que la synthèse extracellulaire présente un intérêt particulier, car elle facilite l'extraction et élargit les applications potentielles, notamment en optoélectronique, en bio-imagerie, dans les capteurs et en électronique, comparativement à la voie intracellulaire [19]. Divers micro-organismes sont impliqués dans ces processus, tels que les bactéries, les champignons, les levures, les algues et les actinomycètes.

II.5.5.2. Biosynthèse à partir de plantes

Les extraits végétaux constituent une source riche en composés bioactifs, notamment les protéines, enzymes, acides aminés, polysaccharides, alcaloïdes, phénols et vitamines. Ces molécules jouent un rôle essentiel en tant qu'agents réducteurs et stabilisants dans la synthèse des nanoparticules [21]. Ce procédé permet une biosynthèse en une seule étape, simple, économique et respectueuse de l'environnement, ce qui en fait une méthode écologique et non toxique [22].

Par ailleurs, les plantes renferment divers métabolites secondaires et composés phytochimiques capables de réduire les ions métalliques de façon biocompatible. Certaines espèces végétales sont même reconnues comme hyperaccumulatrices de métaux, en raison de leur capacité à les stocker à des concentrations élevées comparativement à d'autres sources biologiques [23].

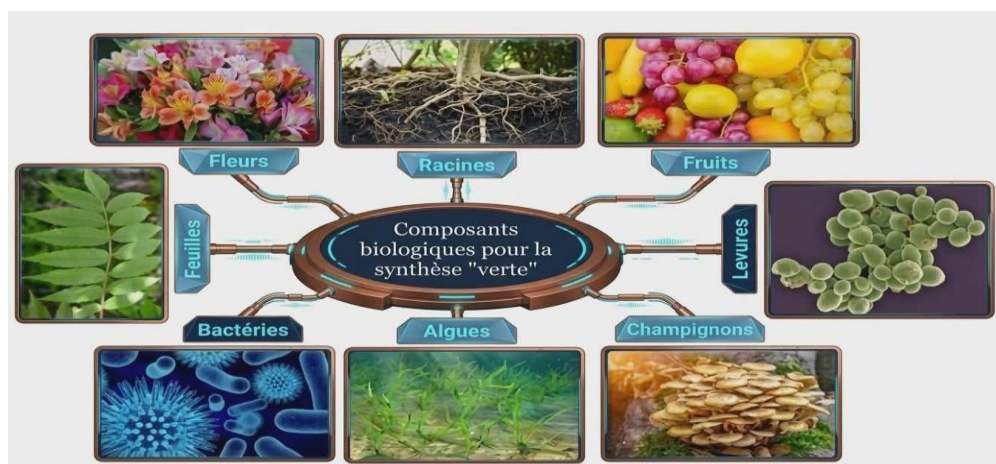


Figure II.3 : Diverses ressources naturelles utilisées pour la synthèse verte de nanoparticules [24].

II.5.6. Facteurs influençant la synthèse verte des nanoparticules

De nombreux paramètres peuvent affecter la synthèse, la caractérisation et les applications des nanoparticules. Plusieurs chercheurs ont observé que la nature, la taille et la morphologie des nanoparticules synthétisées varient selon le type de précurseur métallique et l'activité des agents bio-réducteurs utilisés. Ces nanomatériaux présentent également un comportement dynamique, leurs propriétés évoluant avec le temps et selon l'environnement de stockage. Les principaux facteurs physico-chimiques influençant cette biosynthèse incluent le pH du milieu, la température, le temps de réaction, la pression et l'environnement, comme décrit ci-dessous

II.5.6.1. Le PH

Le pH joue un rôle crucial dans la synthèse verte des nanoparticules. Des études ont montré que le pH du milieu réactionnel influence fortement la charge des macromolécules biologiques, ce qui modifie leur capacité à lier et à réduire les ions métalliques. Ainsi, il est possible de contrôler la taille, la forme et la texture des nanoparticules produites en ajustant le pH de la solution.

II.5.6.2. La température

La température est un paramètre clé qui détermine l'énergie cinétique du système. Alors que les méthodes physiques nécessitent des températures très élevées ($> 350\text{ °C}$) et les méthodes chimiques des températures modérées, la synthèse par voie verte se distingue par sa capacité à s'effectuer à des températures inférieures à 100 °C , voire à température ambiante. La température du milieu réactionnel influence directement le taux de nucléation et de croissance des nanoparticules.

II.5.6.3. La pression

La pression appliquée au milieu réactionnel peut également influencer la cinétique de formation. Il a été démontré que la réduction des ions métalliques par des agents biologiques est généralement optimale et plus rapide à pression atmosphérique ambiante, ce qui rend ce procédé plus économique.

II.5.6.4. Le temps (Temps de réaction et de stockage)

La durée d'incubation du mélange réactionnel affecte considérablement le rendement et la qualité des nanoparticules obtenues. De plus, les caractéristiques des nanoparticules évoluent au cours du temps selon les conditions d'exposition à la lumière et de stockage. Plusieurs phénomènes liés au temps peuvent se produire : agrégation des particules (phénomène de frittage ou mûrissement d'Ostwald) lors d'un stockage prolongé, ou modification de leur stabilité colloïdale, ce qui peut altérer leur potentiel d'utilisation.

II.5.6.5. L'environnement

L'environnement ambiant joue un rôle déterminant dans la stabilité chimique des nanoparticules. Dans certaines conditions, une nanoparticule peut rapidement s'oxyder, se corroder ou absorber de la matière pour former une structure de type "cœur-coquille" (core-shell). En milieu biologique ou aqueux, elles développent souvent une "couronne" de molécules adsorbées qui augmente leur taille hydrodynamique. À titre d'exemple, la nature cristalline des nanoparticules de sulfure de zinc change immédiatement lors du passage de l'état humide à l'état sec [25].

II.5.7. les phases de synthèse verte des nanoparticules comprennent

Le mécanisme de biosynthèse des nanoparticules à partir des extraits de plantes se déroule généralement en trois étapes essentielles : l'activation, la croissance et la terminaison.

- **La phase d'activation** : constitue la première étape du processus. Durant cette phase, les ions métalliques issus des sels précurseurs sont réduits grâce à l'action des métabolites et biomolécules présents dans les extraits végétaux, qui jouent le rôle d'agents réducteurs. Les ions métalliques passent ainsi d'un état d'oxydation mono- ou divalent vers un état de valence nulle, entraînant la formation des premiers noyaux métalliques par nucléation [26].
- **La phase de croissance** : correspond ensuite au développement progressif des nanoparticules formées. Les petites particules voisines ont tendance à fusionner spontanément pour générer des nanoparticules de dimensions plus importantes. Cette coalescence favorise également une meilleure stabilité thermodynamique des nanoparticules obtenues [27].

- **La phase de terminaison** : représente l'étape finale de la synthèse. Au cours de cette phase, les nanoparticules atteignent leur taille et leur activité maximales. La stabilité finale des nanoparticules dépend fortement de la capacité des composés bioactifs de l'extrait végétal à agir comme agents stabilisants et protecteurs contre l'agrégation [28].

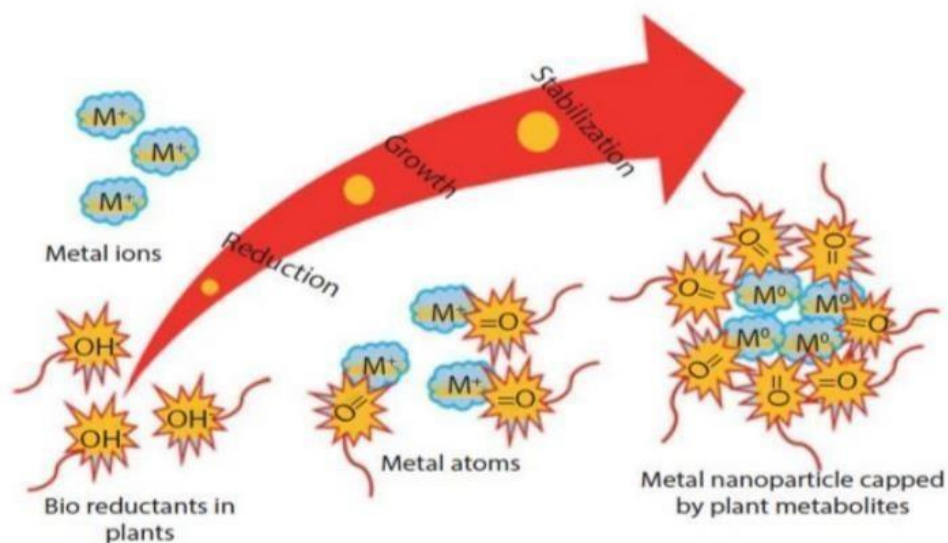


Figure II.4: Mécanisme de synthèse verte [29].

II.5.8. Avantages de la synthèse verte des nanoparticules

L'utilisation de la chimie verte pour la production de nanomatériaux présente de nombreux intérêts par rapport aux méthodes conventionnelles [30-32] :

- **Transposition industrielle aisée** : Ce procédé peut être facilement transposé à l'échelle industrielle.
- **Stabilité et rendement accrus** : Les nanoparticules métalliques d'origine végétale présentent une meilleure stabilité colloïdale et un rendement de production élevé.
- **Cinétique rapide** : La vitesse de synthèse et de réduction des ions métalliques est particulièrement élevée.
- **Contrôle morphologique** : Cette méthode permet d'obtenir des nanoparticules aux formes et tailles très diverses. Il est possible de contrôler rigoureusement ces paramètres en ajustant des facteurs clés (pH, température, concentration du précurseur ou rapport de mélange).
- **Aspect économique** : L'approche est très rentable car elle utilise des extraits naturels locaux et évite le recours à des réactifs chimiques coûteux.

- **Conditions opératoires douces** : Aucune condition drastique (haute pression, vide poussé ou température extrêmement élevée) n'est requise.
- **Éco-compatibilité** : Les risques pour l'environnement et la santé humaine sont réduits au minimum, grâce à l'absence de solvants toxiques ou corrosifs.
- **Biodégradabilité** : Les sous-produits de la réaction sont entièrement biodégradables.
- **Biocompatibilité** : Les nanoparticules obtenues sont biocompatibles, ce qui ouvre la voie à diverses applications biomédicales et environnementales.

II.5.9. Inconvénients de la synthèse verte des nanoparticules

Malgré ses multiples avantages, cette technologie présente encore quelques limites technologiques [30,32] :

- **Problème de reproductibilité** : C'est le principal défi de cette méthode. La composition phytochimique d'une même espèce végétale peut varier selon la région, le climat ou la saison de récolte, ce qui peut donner des résultats différents d'un laboratoire à un autre.
- **Stade de développement** : Bien que ce domaine connaisse une croissance rapide, les mécanismes exacts à l'échelle moléculaire restent complexes et la biosynthèse des nanoparticules est encore considérée, à certains égards, à un stade précoce par rapport aux méthodes chimiques traditionnelles.

II.6. Conclusion

En conclusion, le développement des matériaux adsorbants constitue une approche essentielle dans le domaine de la purification des eaux, en combinant efficacité technique et respect de l'environnement, notamment grâce à l'intégration des procédés de synthèse verte. L'utilisation de précurseurs écologiques et de méthodes innovantes permet de concevoir des adsorbants performants capables d'assurer l'élimination efficace des colorants tout en favorisant une gestion durable des ressources naturelles. Ainsi, cette orientation vers des matériaux éco-conçus traduit l'importance croissante des technologies propres dans la protection des écosystèmes aquatiques et met en évidence le rôle majeur de l'ingénierie des adsorbants face aux enjeux environnementaux actuels.

Référence bibliographiques

- [1] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603–619.
- [2] Boumediene, F. (2022). Traitement des effluents industriels par adsorption sur différentes matrices solides (biomasse) (Thèse de doctorat, Université Hassiba Benbouali de Chlef, Algérie).
- [3] Messeaouda, S. (2015). Étude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels (Thèse de doctorat, Université Mustapha Stambouli de Mascara, Algérie).
- [4] Moreau, S. (2003). L'adsorption et l'environnement. ENS.
- [5] Christian, P., Von der Kammer, F., Baalousha, M., & Hofmann, T. (2008). Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental Media. *Ecotoxicology*, 17(5), pp.326-343
- [6] Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2017). Nanoparticles: properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 908–931.
- [7] Chikouche, I., & Behloul, H. (2021). Adsorption d'un colorant textile sur un charbon actif issu des noyaux de datte (Mémoire de master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj, Algérie).
- [8] Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 908–931.
- [9] Guichard, R. (2013). Dynamique d'un aérosol de nanoparticules – Modélisation de la coagulation et du transport d'agrégats (Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France).
- [10] Dhand, C., Dwivedi, N., Loh, X. J., Ying, A. N., Verma, N. K., Beuerman, R. W., Lakshminarayanan, R., & Ramakrishna, S. (2015). Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview. *RSC Advances*, 5, 105003–105037.
- [11] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69–96.
- [12] Ellmer, K. (2012). Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nature Photonics*, 6, 809–818.

- [13] Ameen, S., Akhtar, M. S., & Shin, H. S. (2015). Highly dense ZnO nanowhiskers for the low-level detection of p-hydroquinone. *Materials Letters*, 155, 82–86.
- [14] Chen, Y., & Ma, S. (2016). Preparation and photoluminescence studies of high-quality AZO thin films grown on ZnO buffered Si substrate. *Materials Letters*, 162, 75–78.
- [15] Fan, F., Feng, Y., Tang, P., & Li, D. (2015). Facile synthesis and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles self-assembled spherical aggregates. *Materials Letters*, 158, 290–294.
- [16] Parashar, U. K., Saxena, P. S., & Srivastava, A. (2009). Bioinspired synthesis of silver nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 4.
- [17] Mohanpuria, P., Rana, N. K., & Yadav, S. K. (2008). Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications. *Journal of Nanoparticle Research*, 10, 507–517.
- [18] Benali, A. (2023). Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules de CuO à partir de *Laurus nobilis* pour la décontamination des eaux chargées en colorants [Mémoire de Master, Université de Tlemcen].
- [19] Narayanan, K. B., & Sakthivel, N. (2010). Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes. *Adv Colloid Interface Sci*, 156(1–2), 1–13.
- [20] Roychoudhury, A. (2015). Yeast-mediated green synthesis of nanoparticles for biological applications. *Indian Journal of Pharmaceutical and Biological Research*, 8(3), 26–31.
- [21] Sabri, M. A., Umer, A., Awan, G. H., Hassan, M. F., & Hasnain, A. (2016). Selection of suitable biological method for the synthesis of silver nanoparticles. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 6, 29.
- [22] Mohammadzadeh, V., Barani, M., Amiri, M. S., Yazdi, M. E., Hassanisaadi, M., Rahdar, A., et al. (2020). Applications of plant-based nanoparticles in nanomedicine: a review.
- [23] Huang, W. L., Chen, C. H., & Huang, M. H. (2007). Investigation of the growth process of gold nanoplates formed by thermal aqueous solution approach and the synthesis of ultra-small gold nanoplates. *J Phys Chem C*, 111(6), 2533–2538.
- [24] Varghese, R. J., Zikalala, N., & Oluwafemi, O. S. (2020). Protocole de synthèse verte sur les nanoparticules d'oxyde métallique à l'aide d'extraits de plantes. In *Colloidal Metal Oxide Nanoparticles*, Elsevier, 67–82.
- [25] Shishiyanu, S. T., Shishiyanu, T. S., & Novao, V. V. (2014). Synthesis and Characterization of CuO Nanoparticles and Thin Films for Gas Sensor Applications. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2014/147385>
- [26] Song, J. Y., & Kim, B. S. (2009). Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts. *Bioprocess Biosyst Eng*, 32, 79–84.
- [27] Keat, C. L., Aziz, A., Eid, M., & Elmarzughi, N. (2015). Biosynthesis of nanoparticles and

silver nanoparticles. *Bioresour Bioproc*, 2, 47.

[28] Makarov, V. V., Love, A. J., Sinitsyna, O. V., Makarova, S. S., Yaminsky, I. V., Taliansky, M. E., & Kalinina, N. O. (2014). Green nanotechnologies: synthesis of metal nanoparticles using plants. *Acta Naturae*, 6(1), 20–29.

[29] Rajasekhar, C., & Gan, G. R. (2018). Green synthesis of metal nanoparticles and its reaction mechanisms. Scrivener Publishing LLC, 114.

[30] Ali, M., Arfan, M., & Shahverdi, A. (2013). Role of natural products in green synthesis of nanoparticles. In *Green Biosynthesis of Nanoparticles. Mechanisms and Applications*, 31–52.

[31] Ramesh, P., Rajendran, A., & Subramanian, A. (2014). Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles from fruit of *Citrus aurantifolia* by chemical and green method. *Asian Journal of Phytomedicine and Clinical Research*, 2(1), 189–195.

[32] Iravani, S., Korbekandi, H., Mirmohammadi, S., & Zolfaghari, B. (2014). Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Research in Pharmaceutical Sciences*, 9(1), 385–406.

Partie Expérimentale

Chapitre III
Matériels et méthode

III.1. Introduction

Après avoir présenté les données générales sur la synthèse verte des nanoparticules, ce chapitre décrit la procédure expérimentale suivie pour tester les performances des matériaux élaborés.

III.2. Matériels et produits

III.2.1. Produits utilisés

Les produits utilisés sont résumés dans le tableau (III.1), tous les produits ont été utilisés sans purification.

Tableau III.1 : Quelques propriétés des produits utilisés.

produits	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Point d'ébullition (°C)	Densité (g/ cm ³)
Rouge Congo	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	696.72	360	0.98
Nitrate de cuivre (II) trihydraté	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	241.60	170-200	2.32
Acétate de Zinc	$C_4H_6O_4Zn$	219.50	258.9	1.74
Hydroxyde de Sodium	NaOH	39.997	1388	1.77
Acide Chlorhydrique	HCl	36.46	108.6	1.178
Ethanol	C_2H_6O	32.04	64.7	0.792

III.2.2. Matériels

Le tableau III.2 présente les différents matériels utilisés ainsi que leurs images.

Tableau III.2 : Matériels utilisés.

Matériels	Type	Photo
Une balance analytique	Shimadzu AUW220D	
Agitateur magnétique	DLAB MS-H-S	
Étuve	DIGITHEAT – TFT	
Centrifugeuse	DLAB DM0412	

Spectrophotomètre UV-visible	SHIMADZU UV-1900 i	
pH-mètre	inolab PH 7110	

III.3. La plante médicinale étudiée (*Laurus nobilis*)

Laurus nobilis, appelé également laurier noble, laurier vrai ou laurier-sauce, est une espèce de plante appartenant à la famille des Lauracées. C'est un arbuste à feuillage persistant originaire du bassin méditerranéen, parfois nommé « laurier d'Apollon ». Le laurier est un arbuste dioïque pouvant atteindre 2 à 6 m en culture et jusqu'à 20 m dans son environnement naturel. Il possède des feuilles lancéolées, coriaces et aromatiques, riches en huiles essentielles et en composés bioactifs. Les fleurs blanchâtres apparaissent au printemps, tandis que le fruit est une drupe noir violacé contenant une seule graine. Le laurier-sauce est particulièrement étudié pour sa richesse en composés chimiques volatils et en métabolites secondaires tels que les polyphénols, les flavonoïdes, les tanins, les terpènes et les huiles essentielles. Les feuilles contiennent principalement du 1,8-cinéol ainsi que d'autres composés terpéniques comme le sabinène, le linalol, le pinène, le terpinène et l'eugénol. La composition chimique de la plante varie selon plusieurs facteurs tels que l'origine géographique, les cultivars, la saison de récolte, l'âge de la plante, le sexe et les méthodes d'extraction. Les jeunes feuilles ainsi que les plantes femelles présentent généralement une concentration plus élevée en terpènes et en composés aromatiques.

Grâce à cette richesse en biomolécules actives, *Laurus nobilis* est largement utilisé dans la synthèse verte des nanoparticules métalliques. Les composés bioactifs présents dans l'extrait des feuilles jouent un rôle d'agents réducteurs et stabilisants lors de la biosynthèse des nanoparticules. Ils permettent de transformer les ions métalliques tels qu' Ag^+ , Au^{+3} ou Zn^{+2} en

nanoparticules stables sans recourir à des produits chimiques toxiques. Les molécules antioxydantes présentes dans l'extrait végétal assurent simultanément la réduction des sels métalliques et la stabilisation des nanoparticules formées, empêchant leur agglomération et améliorant ainsi leur taille, leur morphologie et leur stabilité.

Les nanoparticules synthétisées à partir de l'extrait de *Laurus nobilis* possèdent des propriétés biologiques importantes, notamment des activités antimicrobiennes, antioxydantes et anti-inflammatoires. Elles trouvent des applications dans plusieurs domaines tels que la médecine, la pharmacie, l'environnement et les applications biomédicales. L'utilisation du laurier-sauce dans la synthèse verte représente ainsi une alternative écologique, économique et biocompatible aux méthodes physiques et chimiques conventionnelles, car elle réduit la toxicité des procédés et limite la production de déchets dangereux.

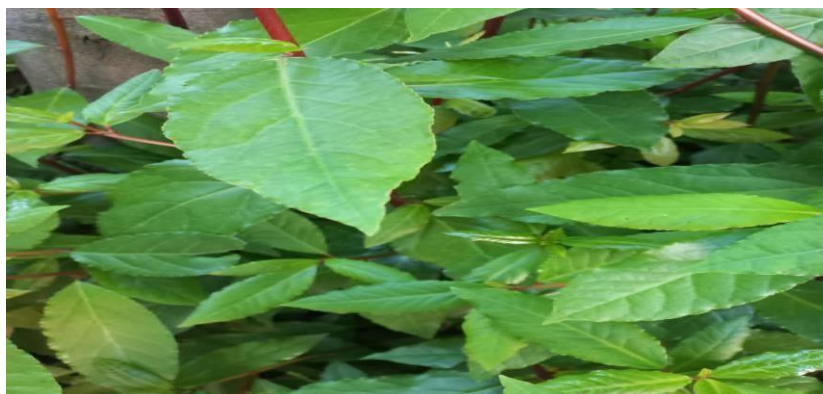


Figure III.1 : *Laurus nobilis*.

III.4. Synthèse des nanoparticules métalliques par voie verte

La présente étude s'intéresse à la synthèse verte des nanoparticules métalliques de cuivre (Cu) et de zinc (Zn) à partir de l'extrait des feuilles de *Laurus nobilis*. Cette approche écologique repose sur l'utilisation des composés bioactifs contenus dans l'extrait végétal comme agents réducteurs et stabilisants lors de la formation des nanoparticules. Les nanoparticules synthétisées ont été appliquées dans la dégradation des colorants organiques présents en milieu aqueux, grâce à leurs excellentes propriétés adsorbantes. Les résultats obtenus montrent l'intérêt de cette méthode verte dans le domaine du traitement des eaux usées et de la dépollution environnementale.

III.4.1. Protocole d'extraction des composés bioactifs de *Laurus nobilis*

Les feuilles de *Laurus nobilis* sont soigneusement lavées à plusieurs reprises à l'eau distillée afin d'éliminer les poussières et les impuretés superficielles. Elles sont ensuite séchées à température ambiante, à l'abri de la lumière, pendant 5 à 7 jours afin de limiter toute dégradation des composés bioactifs. Les feuilles séchées sont ensuite broyées à l'aide d'un broyeur pour obtenir une poudre fine et homogène. Cette poudre est conservée dans un récipient hermétiquement fermé, à l'abri de l'humidité et de l'air.

L'extraction des composés phytochimiques est réalisée par **immersion solide-liquide (macération assistée par chauffage et agitation magnétique)**. À cet effet, 5 g de poudre sont introduits dans 150 mL d'eau distillée. Le mélange est soumis à une agitation magnétique continue sous chauffage à 70 °C pendant 1 heure, afin de favoriser la diffusion des composés bioactifs vers le solvant aqueux et d'améliorer le rendement d'extraction.

À la fin de l'extraction, la suspension obtenue est filtrée à l'aide d'un papier filtre afin d'éliminer les résidus solides. Le filtrat recueilli constitue l'extraire aqueux brut de *Laurus nobilis*, qui est ensuite utilisé comme agent réducteur et stabilisant dans la biosynthèse des nanoparticules.

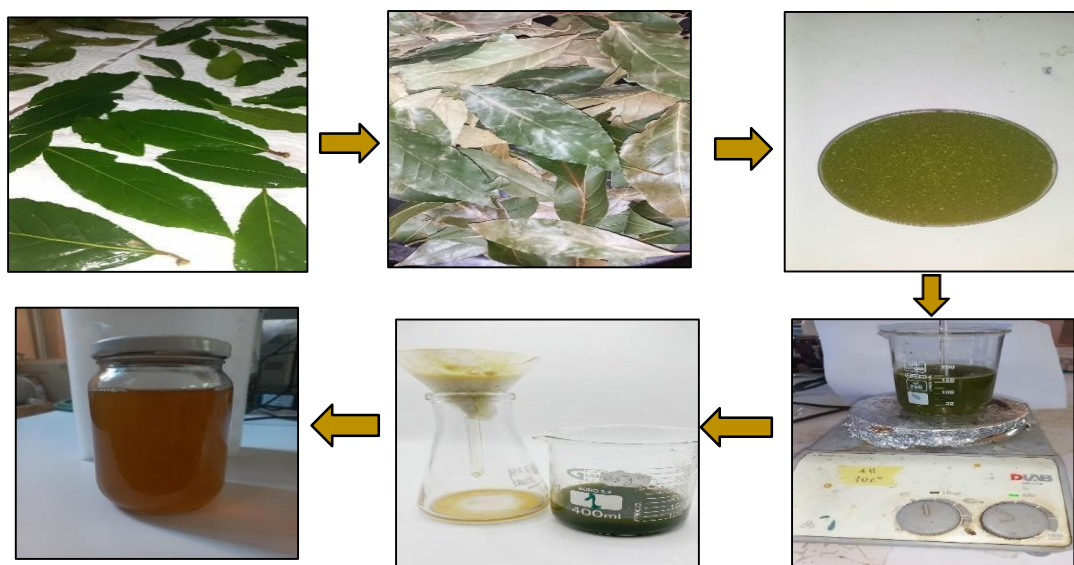


Figure III. 2 : Représentation schématique des principales étapes de l'extraction des composés bioactifs des feuilles de *Laurus nobilis* par macération dans l'eau.

III.4.2. Élaboration verte des nanoparticules d'oxydes métalliques (CuO et ZnO)

La synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de cuivre a été réalisée en utilisant l'extraire aqueux des feuilles de *Laurus nobilis* comme agent réducteur et stabilisant. Dans un

premier temps, 2,42 g de nitrate de cuivre trihydraté ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ont été dissous dans 100 mL d'eau distillée sous agitation magnétique afin d'obtenir une solution homogène.

Par la suite, 50 mL de l'extrait aqueux de *Laurus nobilis* ont été ajoutés progressivement à la solution de nitrate de cuivre sous agitation continue. Le pH du milieu réactionnel a ensuite été ajusté à 12 par addition goutte à goutte d'une solution de NaOH. Le mélange a été maintenu sous agitation magnétique à 70 °C pendant 2 heures afin de favoriser la réduction des ions cuivre et la formation des nanoparticules d'oxyde de cuivre. La formation des nanoparticules a été mise en évidence par le changement progressif de la couleur de la solution, passant du bleu clair à un brun foncé. À l'issue de la réaction, le précipité obtenu a été récupéré par centrifugation puis lavé à plusieurs reprises à l'eau distillée et à l'éthanol afin d'éliminer les impuretés résiduelles et les composés organiques non réagis. Le produit obtenu a ensuite été séché dans une étuve à 80 °C pendant 24 heures. La poudre résultante a été soigneusement conservée pour des utilisations ultérieures.

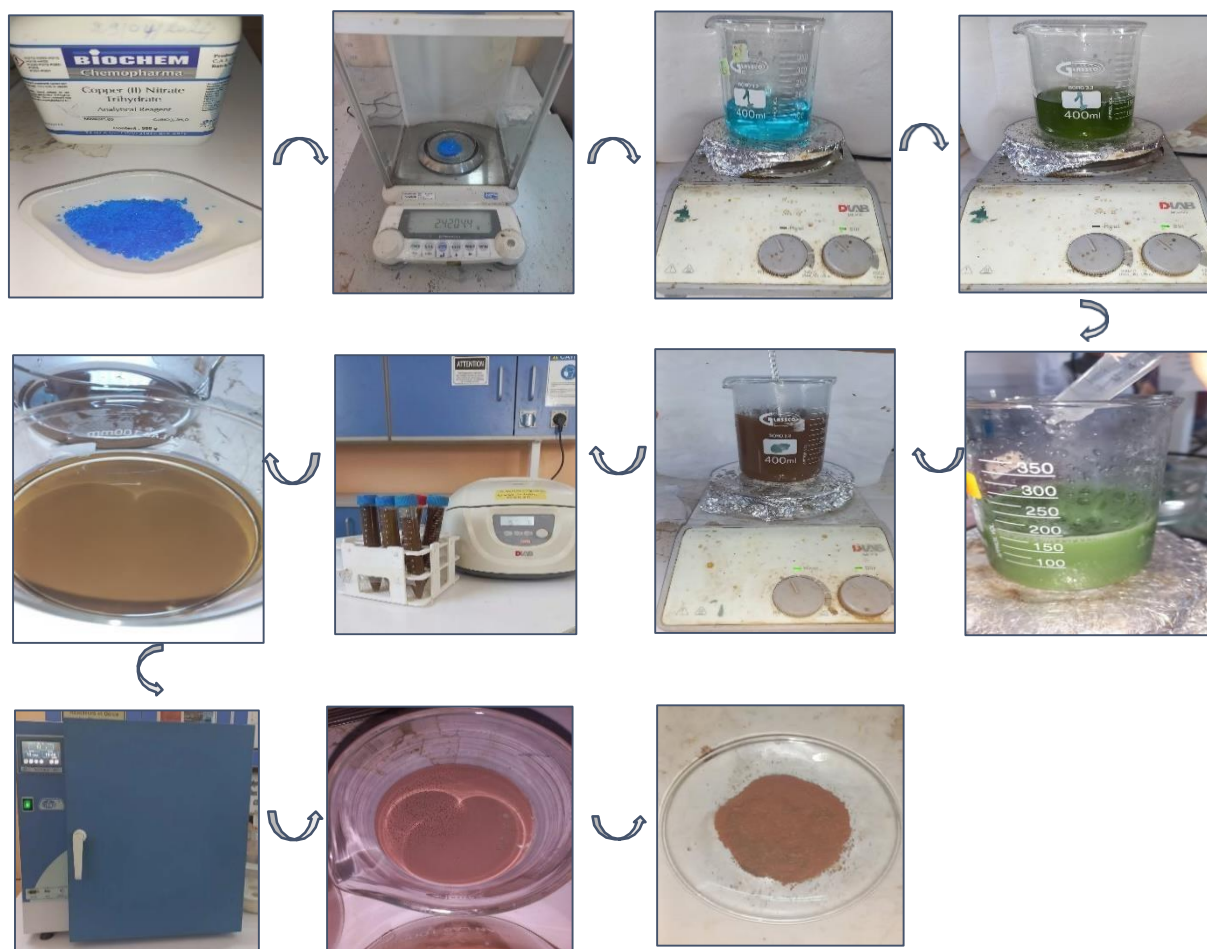


Figure III.3 : Les étapes de formation des nanoparticules (CuO NPs).

La même méthode a été appliquée pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs), à partir de l'acétate de zinc, en présence de l'extrait aqueux des feuilles de *Laurus nobilis* utilisé comme agent réducteur et stabilisant. Un changement d'aspect du milieu réactionnel a été observé, passant d'une solution incolore à une suspension blanc laiteux, confirmant la formation des ZnO NPs.



Figure III.4 : Les étapes de formation des nanoparticules (ZnO NPs).

III.5. Méthodologie d'analyse des colorants étudiés

III.5.1. Généralités sur le Rouge congo (RC)

Le Rouge Congo (RC) a été découvert en 1884 par un chimiste allemand, BÖTTIGER. Il a été utilisé pour la coloration des textiles, du papier, du plastique, en impression, etc. Il a été également introduit très vite en histologie avec beaucoup de succès pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du ciment des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, et des polysaccharides. En mycologie, c'est un colorant universel convenant spécialement pour les parois.

Ce colorant fait partie de la catégorie des polyazoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués (Figure III.5). C'est un colorant anionique, ce qui signifie qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les sites positifs.

En outre, le Rouge Congo possède des propriétés d'indicateur de pH, ce qui influence directement sa structure moléculaire et sa forme ionique en solution. Sous sa forme basique, le Colorant est de couleur rouge. Cependant, lorsque le pH du milieu est compris entre 3.0 et 5.2, sa couleur vire vers une teinte rose. En présence d'une acidité plus forte (pH inférieur à 3.0), l'indicateur change complètement de couleur pour devenir bleu. Cette sensibilité aux variations de pH joue un rôle crucial lors des processus d'adsorption.

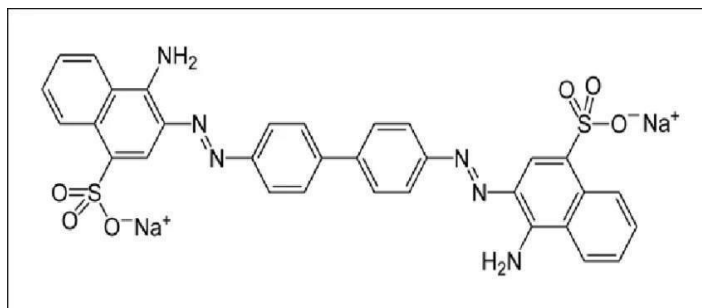


Figure III.5 : Structure de la molécule de Rouge de Congo.

III.5.2. Préparation des solutions du Rouge Congo (RC)

Pour préparer une solution mère étalon du Rouge Congo (RC) à une concentration de 100 mg/L, 0,1 g du colorant a été dissous dans 1000 ml d'eau distillée. Les solutions filles étalons du (RC) sont obtenues par dilution de la solution mère avec différents volumes d'eau distillée.



Figure III.6 : Préparation d'une solution mère de Rouge Congo.

III.5.3. Méthode d'analyse du RC par UV-Visible

III.5.3.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique assez récente, dont le développement a été rendu possible par les avancées de la mécanique quantique. Elle permet notamment d'identifier une substance chimique et de mesurer la concentration d'un soluté dans une solution. Son principe

repose sur l'interaction entre la lumière et les électrons des molécules du soluté, appelées chromophores. Lorsque la lumière traverse la solution, une partie du rayonnement est absorbée par les molécules présentes, tandis que l'autre partie est transmise. La relation entre l'intensité de l'absorption et la concentration est donnée par la loi de Beer-Lambert.

$$A = \log (I_0/ I) = k. C. l \quad (\text{III.1})$$

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 ($\text{l.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$) ;

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

l : Epaisseur de la cuve (cm).

III.5.3.2. Courbe d'étalonnage du rouge Congo (RC)

Pour établir la courbe d'étalonnage, une série d'échantillons a été préparée à partir de la solution mère. Les concentrations retenues sont successivement de 2, 4, 6, 8, 10, et 20 mg/L. L'analyse par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde de 497 nm, a fourni les résultats suivants :

Concentration (mg /L)	Absorbance
0	0
2	0,101
4	0,171
6	0,272
8	0,336
10	0,417
20	0,826

La variation de l'absorbance en fonction des concentrations est représentée dans la figure (III.7).

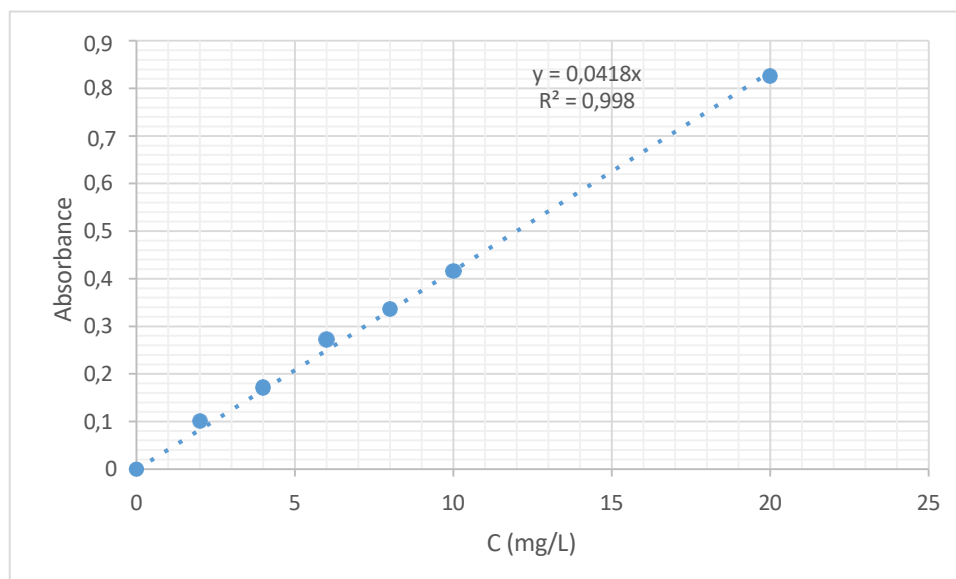


Figure III.7 : Courbe d'étalonnage du (RC).

III.6. Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption

Le dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption du Rouge Congo (figure III.8) comprend un bécher de 250 ml et un agitateur magnétique. Ce montage a permis de réaliser les essais sur les différents précurseurs préparés.

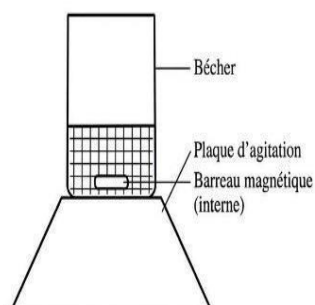


Figure III.8 : Dispositif expérimental utilisé.

III.7. Essais d'adsorption

III.7.1. Évaluation des performances des différentes nanoparticules métalliques élaborées

Les performances des différentes nanoparticules métalliques élaborées sont évaluées grâce au phénomène d'adsorption et à la contribution de ce phénomène à l'élimination du colorant rouge Congo (RC). L'étude du mécanisme d'élimination du (RC) consiste à effectuer des tests de cinétique d'adsorption. L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption ainsi que la capacité d'adsorption des matériaux utilisés en fonction des conditions opératoires.

Dans le dispositif expérimental représenté par la figure (III.8), chaque essai consiste à mettre en contact 0,2 g de chaque adsorbant (CuO NPs et ZnO NPs) avec 200 mL d'une solution de Rouge Congo à une concentration de 20 mg/L. Le mélange est agité à une vitesse de 300 tr/min. L'adsorption est réalisée à température ambiante. Des prélèvements sont effectués à différents intervalles de temps jusqu'à l'obtention d'une concentration constante en Rouge Congo (RC), puis les échantillons sont analysés par spectrométrie d'absorption moléculaire.

III.7.2. Paramètres affectant l'adsorption du Rouge Congo sur le (CuO NPs)

III.7.2.1. Effet de la masse du matériau

Afin d'optimiser la masse du (CuO NPs) nécessaire pour l'élimination du Rouge Congo, on introduit 200 ml de solution de Rouge Congo à une concentration de 20 mg/L dans une série de béchers. Des quantités croissantes de l'adsorbant, variant de 0,2 à 0,7 g, sont ensuite ajoutées. L'agitation est maintenue à 300 tr/min à la température ambiante. À l'équilibre, des prélèvements sont effectués puis analysés.

III.7.2.2. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption du (RC) sur (CuO NPs)

Le temps de contact constitue un paramètre essentiel pour l'évaluation des performances des adsorbants. Dans le dispositif expérimental représenté par la figure (III.8), 0,6 g de CuO NPs sont mis en contact avec 200 mL d'une solution de Rouge Congo à une concentration initiale de 20 mg/L. Le mélange est agité à 300 tr/min à température ambiante. Des prélèvements sont réalisés à différents intervalles de temps jusqu'à l'obtention de l'équilibre d'adsorption, correspondant à une concentration constante en Rouge Congo (RC). Les échantillons prélevés sont ensuite analysés par spectrométrie d'absorption moléculaire afin de suivre l'évolution de la concentration du colorant.

III.7.2.3. Détermination du point de charge nulle (pHpzc).

Une masse de 0,6 g de nanoparticules de cuivre (CuO NPs) a été dispersée dans 50 mL d'une solution de NaCl (0,1 M), utilisée comme électrolyte support. Le pH de la suspension a été ajusté à différentes valeurs (3, 4, 6, 8, 10 et 12) par addition contrôlée de solutions diluées de HCl ou de NaOH, sous agitation et suivi à l'aide d'un pH-mètre.

Après chaque ajustement, les suspensions ont été laissées sous agitation pendant 24 heures à température ambiante afin d'atteindre l'équilibre électrochimique. Le pH final a ensuite été vérifié afin de s'assurer de sa stabilité.

Enfin, les mesures du potentiel zêta ont été réalisées pour chaque valeur de pH, dans le but d'étudier l'influence du pH sur la charge de surface et la stabilité colloïdale des nanoparticules de cuivre.

III.7.2.4. Effet du pH initial de la solution de Rouge Congo

Le pH est un facteur clé dans l'étude de l'adsorption des colorants, car il modifie à la fois l'ionisation de la surface de l'adsorbant et la structure moléculaire de l'adsorbat. Son analyse est donc essentielle.

Dans cette optique, nous avons examiné l'effet du pH initial sur l'adsorption du Rouge Congo (RC) par des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO NPs). Pour chaque essai, 200 ml d'une solution de (RC) à 20 mg/L ont été mélangés à 0,6 g de (CuO NPs), avec des pH allant de 2 à 12. Le pH a été ajusté à l'aide de solutions de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M). Une fois l'équilibre d'adsorption atteint, des échantillons ont été prélevés et analysés par spectrophotométrie UV-visible.

III.7.2.5. Effet de la température

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption du Rouge Congo (RC) par les nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO NPs) a été réalisée à trois températures distinctes (20, 30 et 50 °C). Le dispositif expérimental utilisé est illustré par la figure III.9. Les essais ont consisté à mettre en contact 0,6 g de CuO NPs avec 200 mL d'une solution de Rouge Congo à une concentration initiale de 20 mg/L, puis le mélange a été maintenu sous agitation pendant 1 heure pour chaque température étudiée. À l'issue de chaque expérience, les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie UV-Visible afin de déterminer la concentration résiduelle du colorant et d'évaluer ainsi l'effet de la température sur la capacité d'adsorption ainsi que sur l'efficacité d'élimination du Rouge Congo.



Figure III.9 : Dispositif expérimental de l'adsorption du Rouge Congo par les CuO NPs à différentes températures.

III.8. Tracé des isothermes d'adsorption

Dans le même dispositif expérimental décrit précédemment, une masse de 0,6 g de nanoparticules de cuivre (CuO NPs) est mise en contact avec 200 ml de solutions de Rouge Congo (RC) de différentes concentrations initiales comprises entre 10 et 60 mg/L. Le mélange est agité à une vitesse de 300 tr/min à température ambiante. Après avoir atteint le temps d'équilibre déterminé lors des essais préliminaires, des prélèvements sont effectués afin de déterminer la concentration à l'équilibre (C_e) du colorant.

La quantité de colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (q_e ou x/m) est calculée à partir de la différence entre la concentration initiale et la concentration à l'équilibre. L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la variation de q_e en fonction de C_e , selon la relation : $q_e = f(C_e)$. Cette étude permet d'évaluer la capacité maximale d'adsorption du matériau et de mieux comprendre le mécanisme d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat.

III.8.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin de modéliser les résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption du colorant Rouge Congo (RC) sur les nanoparticules de cuivre (CuO NPs), les modèles linéaires de Freundlich et de Langmuir, présentés dans le chapitre I, ont été utilisés.

III.9. Étude cinétique de l'adsorption du colorant Rouge Congo sur les nanoparticules de cuivre (CuO NPs)

Deux modèles cinétiques ont été appliqués pour étudier le mécanisme et la vitesse d'adsorption du Rouge Congo (RC) à la surface des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO NPs). L'adéquation entre les données expérimentales et ces modèles a été évaluée à l'aide du coefficient de détermination (R^2). Plus la valeur de R^2 est proche de 1, meilleure est la description de la cinétique d'adsorption par le modèle considéré.

III.10. Conclusion

Le chapitre suivant examinera et commentera les résultats ainsi que leurs interprétations.

Référence bibliographiques

[1] Guiza, S., & Bagane, M. (2013). Étude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite. *Revue des sciences de l'eau*, 26(1), 39–51.

<https://www.erudit.org/fr/revues/rseau/2013-v26-n1>

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

L'évaluation de l'efficacité des matériaux synthétisés a été réalisée à travers l'étude de l'adsorption du colorant Rouge Congo. Nous avons également étudié l'influence de différents paramètres opératoires tels que le pH, la masse de l'adsorbant, et la température, sur l'adsorption du Rouge Congo. Nous présenterons la modélisation des résultats d'adsorption pour définir le modèle qui convient le mieux à cette réaction par différents modèles à savoir le modèle de Langmuir, Freundlich, et le modèle de pseudo premier ordre et pseudo second ordre.

IV.2. Essais d'adsorption

IV.2.1. Discussion des résultats de l'adsorption du Rouge Congo par les nanoparticules de CuO et de ZnO

La figure (IV.1) ainsi que les tableaux (IV.1), (IV.2) présentent l'évolution de la concentration du Rouge Congo en fonction du temps lors de l'adsorption.

Tableau IV.1 : Données cinétiques de l'adsorption du Rouge Congo (RC) en fonction du temps sur les nanoparticules de CuO.

t (min)	Ce (mg /L)	qe (mg/g)	R (%)
0	19,645	0	0
10	8,487	11,158	56,798
20	6,454	13,191	67,146
40	4,223	15,422	78,503
60	3,302	16,343	83,191
80	2,792	16,853	85,787
100	2,678	16,967	86,368
120	2,856	16,789	85,461
140	2,962	16,683	84,922
160	2,829	16,816	85,599
180	2,829	16,816	85,599
240	2,829	16,816	85,599
300	2,829	16,816	85,599

Tableau IV.2 : Données cinétiques de l'adsorption du Rouge Congo (RC) en fonction du temps sur les nanoparticules de ZnO.

t (min)	Ce (mg /L)	qe (mg/g)	R(%)
0	19,645	0	0
10	15,868	3,777	19,226
20	14,775	4,87	24,790
40	13,234	6,411	32,634
60	12,289	7,356	37,444
80	11,678	7,967	40,554
100	10,341	9,304	47,360
120	9,321	10,324	52,552
140	8,304	11,341	57,729
160	8,238	11,407	58,065
180	6,637	13,008	66,215
240	6,637	13,008	66,215
300	6,637	13,008	66,215

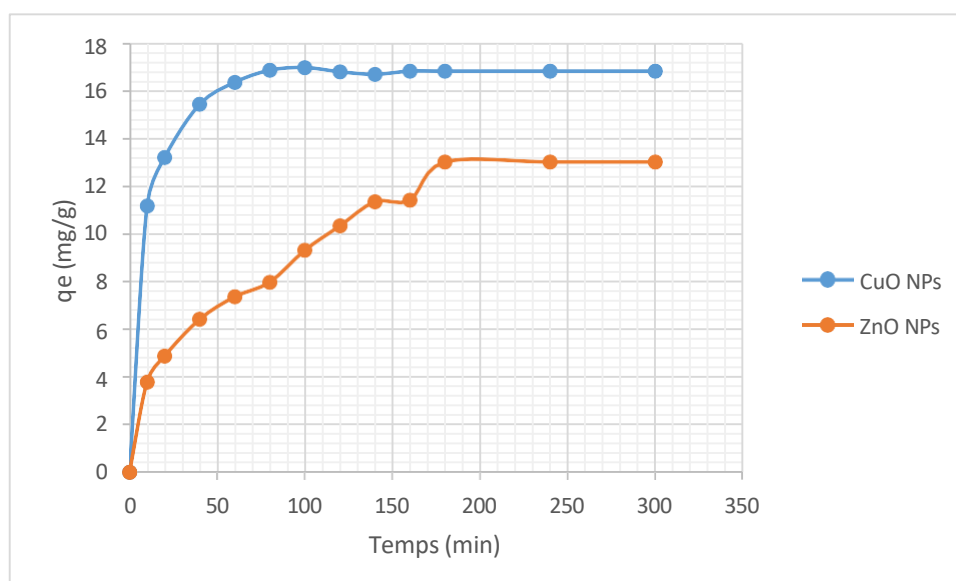


Figure IV.1 : Cinétique d'adsorption du colorant Rouge Congo (RC) sur les nanoparticules métalliques de CuO et ZnO.

D'après les courbes cinétiques obtenues pour l'adsorption du Rouge Congo (RC) sur les nanoparticules de CuO et de ZnO représentées sur la figure (IV.1), on observe que la capacité

d'adsorption augmente rapidement au début du processus, puis plus lentement jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. Cette évolution s'explique par la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs à la surface des adsorbants au début de l'adsorption, suivie de leur saturation progressive au cours du temps.

Les nanoparticules de CuO présentent une capacité d'adsorption plus élevée que celles de ZnO durant toute l'expérience. La capacité d'adsorption à l'équilibre est d'environ 16,85 mg/g pour les CuO et de 13 mg/g pour les ZnO. De plus, l'équilibre d'adsorption est atteint plus rapidement pour les nanoparticules de CuO, après environ 80 minutes, alors qu'il faut près de 180 minutes pour les nanoparticules de ZnO.

Ces observations mettent en évidence la meilleure performance adsorbante des nanoparticules de CuO vis-à-vis du Rouge Congo. Cette efficacité accrue peut être liée à une surface spécifique plus développée, à une plus grande densité de sites actifs disponibles ainsi qu'à des interactions plus favorables entre les molécules du colorant et la surface de l'adsorbant.

IV.2.2. Discussion des résultats relatifs aux paramètres influençant l'adsorption du Rouge Congo sur les nanoparticules de CuO

IV.2.2.1. Effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de la masse du CuO NPs sur l'adsorption du (RC) est représenté sur la figure (IV.2).

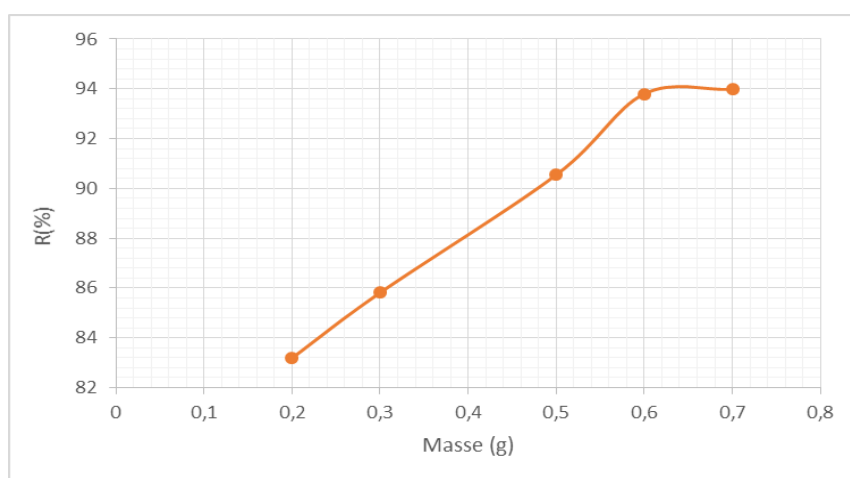


Figure IV.2: Variation du pourcentage d'élimination du (RC) en fonction de la masse du CuO NPs.

Les résultats présentés sur la figure (IV.2) montrent que le rendement d'élimination (R %) du Rouge Congo augmente progressivement avec l'augmentation de la masse de

l'adsorbant CuO NPs. En effet, lorsque la masse passe de 0,2 g à 0,6 g, le rendement d'élimination augmente de 83,19 % à 93,79 %. Cette amélioration est attribuée à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles à la surface du CuO, favorisant ainsi l'adsorption des molécules du colorant.

À partir d'une masse de 0,6 g, le rendement tend à se stabiliser et atteint une valeur voisine de 94 % pour 0,7 g. Cette stabilisation indique que la majorité des sites actifs de l'adsorbant sont déjà occupés et que la concentration du colorant en solution devient le facteur limitant du processus d'adsorption. Par conséquent, une augmentation supplémentaire de la masse de CuO NPs n'entraîne plus d'amélioration significative du rendement d'élimination. Ce comportement peut également être lié à l'agglomération des particules à forte dose, réduisant ainsi la surface active accessible.

L'analyse des résultats montre que l'utilisation de 0,6 g de CuO NPs permet d'obtenir un rendement d'élimination optimal de 93,79 %. Cette masse a donc été choisie comme condition de référence pour la poursuite des essais d'adsorption.

IV.2.2.2. Discussion des résultats concernant le temps d'équilibre de l'adsorption du Rouge Congo sur les nanoparticules de CuO.

La figure (IV.3) et le tableau (IV.3) présentent l'évolution de la capacité d'adsorption du Rouge Congo en fonction du temps sur les nanoparticules de CuO préparées.

Tableau IV. 3 : Cinétique d'adsorption du Rouge Congo sur les nanoparticules de CuO.

t (min)	Ce (mg /L)	qe (mg/g)	R(%)
0	19,274	0	0
5	3,662	5,204	81,000
10	2,282	5,664	88,160
15	1,908	5,788	90,100
30	1,883	5,797	90,230
60	1,195	6,026	93,799
90	1,216	6,019	93,690
120	1,252	6,007	93,504

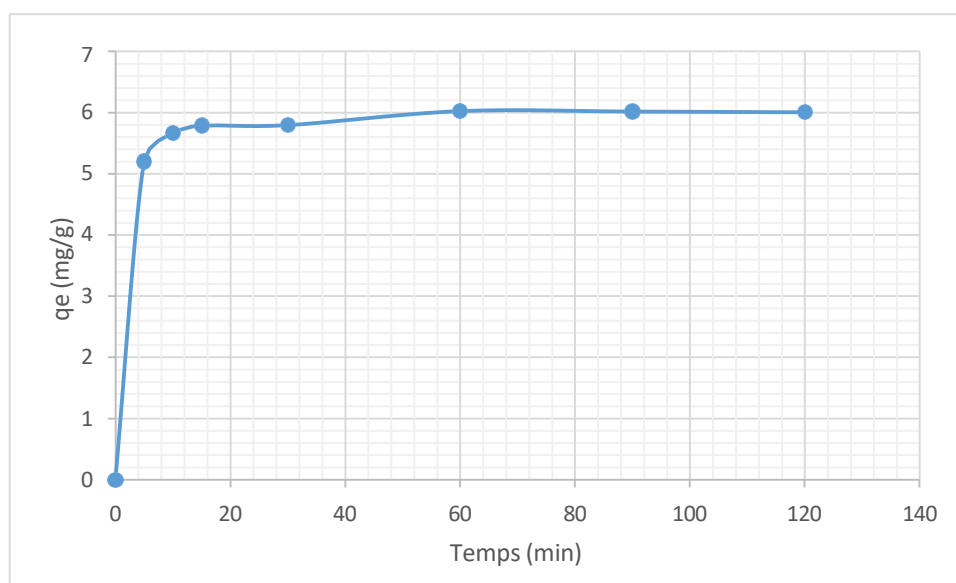


Figure IV.3 : Courbe cinétique d'adsorption du Rouge Congo (RC) sur les nanoparticules de CuO.

La figure IV.3 montre que la capacité d'adsorption du Rouge Congo (RC) sur les nanoparticules de CuO augmente progressivement avec le temps de contact, suivant une courbe croissante qui tend vers un palier. L'apparition de ce palier traduit l'atteinte de l'équilibre d'adsorption, état dans lequel la quantité de colorant adsorbée devient pratiquement constante. Les résultats indiquent que l'équilibre est atteint après environ 1 heure de contact, avec un rendement d'élimination de 93,79 %. Dans ces conditions, la capacité d'adsorption des nanoparticules de CuO atteint une valeur de $6,026 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Le mécanisme d'adsorption du Rouge Congo se déroule généralement en plusieurs étapes successives. Dans un premier temps, les molécules du colorant sont transférées de la solution vers la surface externe des nanoparticules à travers la couche limite liquide (diffusion externe). Ensuite, elles migrent vers les sites actifs situés à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion intraparticulaire). Enfin, les molécules sont retenues sur les sites actifs disponibles par différentes interactions physicochimiques.

L'augmentation rapide de la capacité d'adsorption au début de l'expérience est attribuée à la présence d'un grand nombre de sites actifs libres à la surface des nanoparticules de CuO. Avec le temps, ces sites sont progressivement occupés, ce qui entraîne une diminution de la vitesse

d'adsorption jusqu'à l'établissement de l'équilibre. Les résultats obtenus mettent ainsi en évidence la forte affinité des nanoparticules de CuO pour le Rouge Congo et leur efficacité dans l'élimination de ce colorant de la solution aqueuse.

IV.2.2.3. Détermination du point de charge nulle (pH_{pzc}).

Le point de charge nulle (pH_{pzc}) constitue un paramètre fondamental pour la caractérisation de la surface des adsorbants, car il détermine la charge nette de leur surface en fonction du pH du milieu. À la valeur du pH_{pzc}, les charges positives et négatives présentes à la surface de l'adsorbant s'équilibrent, conduisant à une charge nette nulle. Cependant, cela ne signifie pas l'absence totale de charges à la surface, mais plutôt un équilibre entre les charges opposées.

La Figure (IV.4) montre que le pH_{pzc} de l'adsorbant étudié est d'environ 5,6. Cette valeur indique que pour des pH inférieurs à 5,6, la surface de l'adsorbant est majoritairement protonée et porte une charge positive. À l'inverse, pour des pH supérieurs à 5,6, la surface devient déprotonée et acquiert une charge négative.

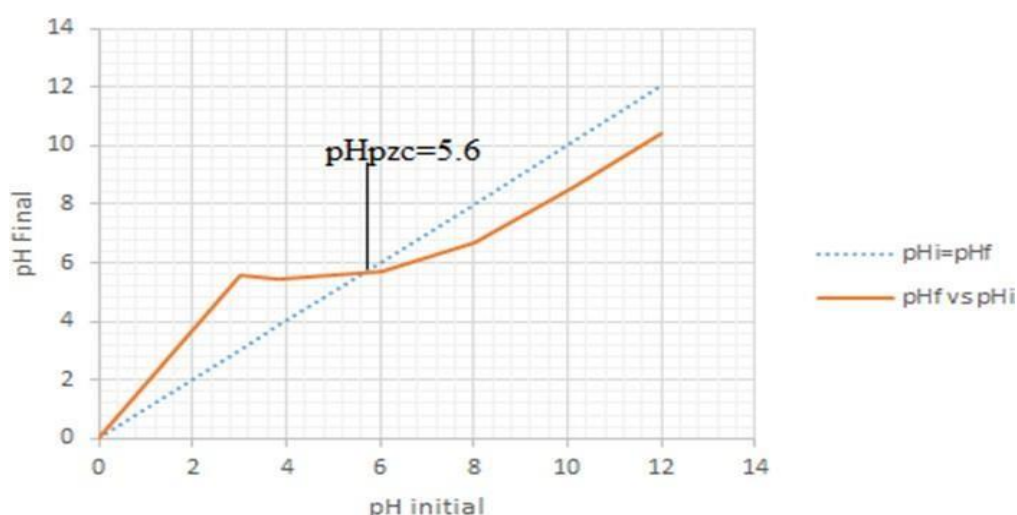


Figure IV.4: Point de charge nulle (pH_{pzc}) du CuO NPs.

IV.2.2.4. Effet du pH initial de la solution du Rouge Congo

La figure (IV.5) montre l'influence du pH sur l'adsorption du Rouge Congo. Les résultats montrent que le rendement d'élimination est fortement dépendant du pH de la solution. Le rendement maximal, voisin de 99,40 %, est obtenu à pH 4, tandis qu'une diminution progressive est observée lorsque le pH augmente jusqu'à atteindre 25,74 % à pH 12.

Par ailleurs, le point de charge nulle de l'adsorbant a été déterminé à $\text{pH}_{\text{Hpzc}} = 5,6$. En dessous de cette valeur, la surface de l'adsorbant est majoritairement chargée positivement, ce qui favorise l'attraction électrostatique des espèces anioniques du Rouge Congo, expliquant ainsi les rendements élevés observés entre pH 2 et 6. En revanche, au-dessus du pH_{Hpzc} , la surface devient chargée négativement, ce qui engendre une répulsion électrostatique avec les molécules du colorant et provoque une diminution significative de la capacité d'adsorption. Ces résultats confirment que les interactions électrostatiques jouent un rôle majeur dans le mécanisme d'adsorption du Rouge Congo sur l'adsorbant étudié.

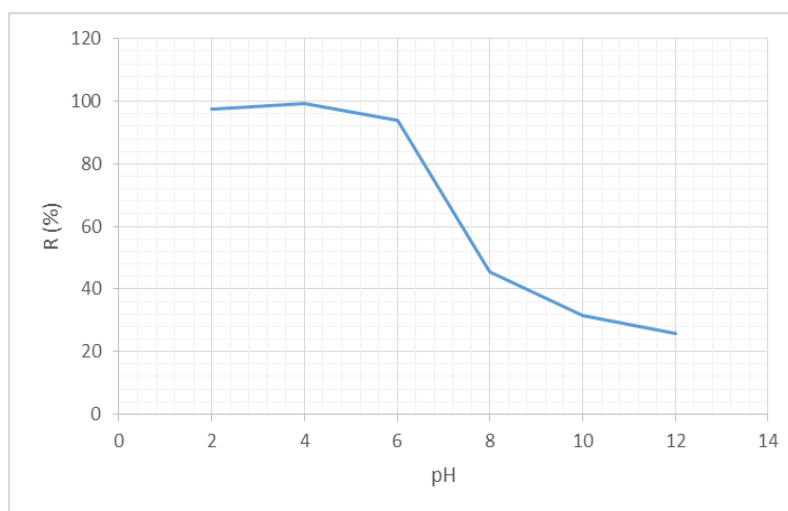


Figure IV.5 : Effet du pH sur l'adsorption du rouge Congo (RC) sur les nanoparticules de CuO.

IV.2.2.5. Effet de la température sur la capacité d'adsorption du Rouge Congo

La figure (IV.6) présente l'influence de la température sur la capacité d'adsorption du Rouge Congo.

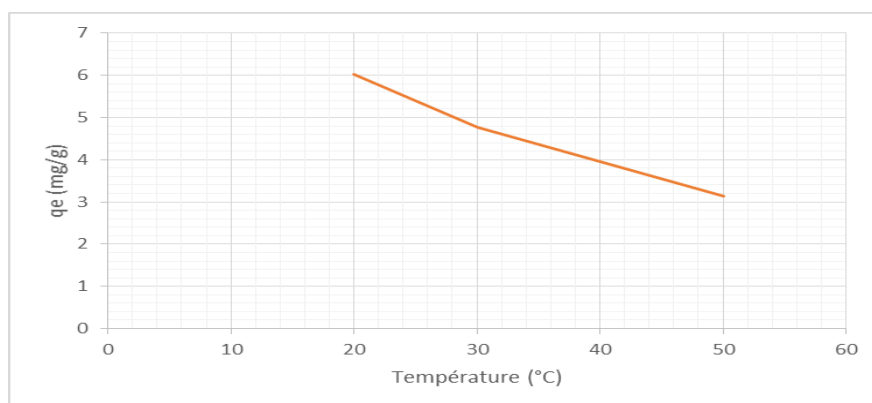


Figure IV.6 : Effet de la température sur l'adsorption du rouge Congo (RC) sur les nanoparticules de CuO.

Les résultats montrent que la quantité adsorbée à l'équilibre diminue avec l'augmentation de la température, passant de 6,026 mg/g à 20 °C à 3,14 mg/g à 50 °C. Cette diminution traduit un effet défavorable de la température sur le processus d'adsorption. Ce comportement suggère que l'adsorption du Rouge Congo sur l'adsorbant étudié est de nature exothermique.

En effet, l'augmentation de la température favorise la désorption des molécules adsorbées et réduit les interactions entre le colorant et les sites actifs de l'adsorbant. Ainsi, les meilleures performances d'adsorption sont obtenues aux températures les plus faibles étudiées.

IV.3. Tracé l'isothermes d'adsorption

La figure (IV.7) représentant l'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) en fonction de la concentration d'équilibre (C_e) montre que la quantité de Rouge Congo adsorbée par les nanoparticules de CuO augmente avec l'augmentation de la concentration du colorant en solution. Cette augmentation est particulièrement marquée aux faibles concentrations, en raison de la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs à la surface de l'adsorbant.

L'isotherme obtenue est de type I, selon la classification de Brunauer, caractéristique d'un matériau présentant une forte affinité pour l'adsorbat et d'un processus d'adsorption conduisant à la formation d'une monocouche. À mesure que la concentration du Rouge Congo augmente, les sites actifs sont progressivement occupés jusqu'à atteindre la saturation de la surface adsorbante, ce qui se traduit par l'apparition d'un plateau sur l'isotherme.

La capacité maximale d'adsorption des nanoparticules de CuO vis-à-vis du Rouge Congo, déterminée à partir du palier de l'isotherme, est estimée à 7,50 mg/g. Cette valeur reflète la quantité maximale de colorant pouvant être retenue par unité de masse d'adsorbant dans les conditions expérimentales étudiées et confirme la bonne efficacité des nanoparticules de CuO pour l'élimination du Rouge Congo en solution aqueuse.

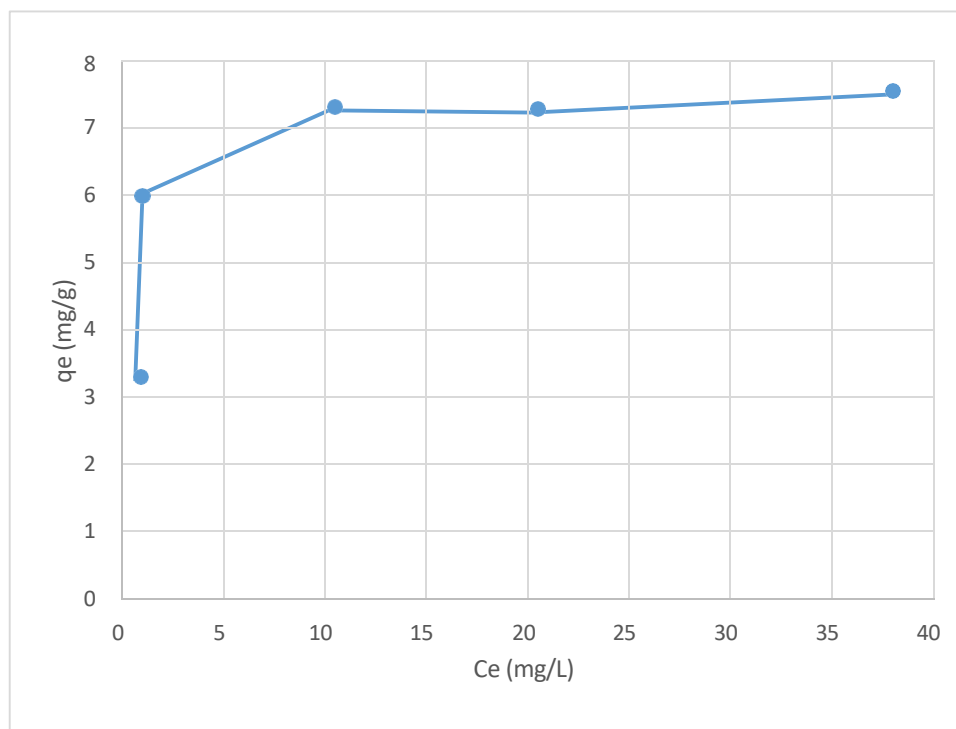


Figure IV.7 : Isothermes d'adsorption du (RC) sur CuO NPs.

IV.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les figures (IV.8) et (IV.9) présentent les isothermes d'adsorption selon les modèles de Langmuir et Freundlich.

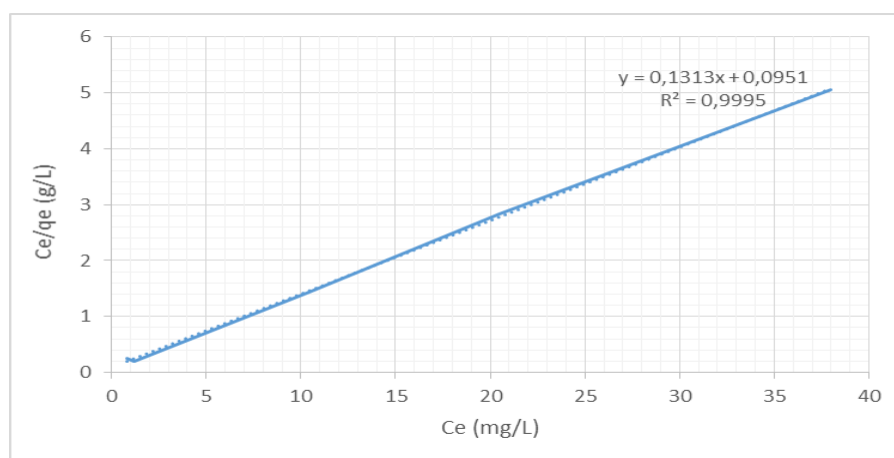


Figure IV.8 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

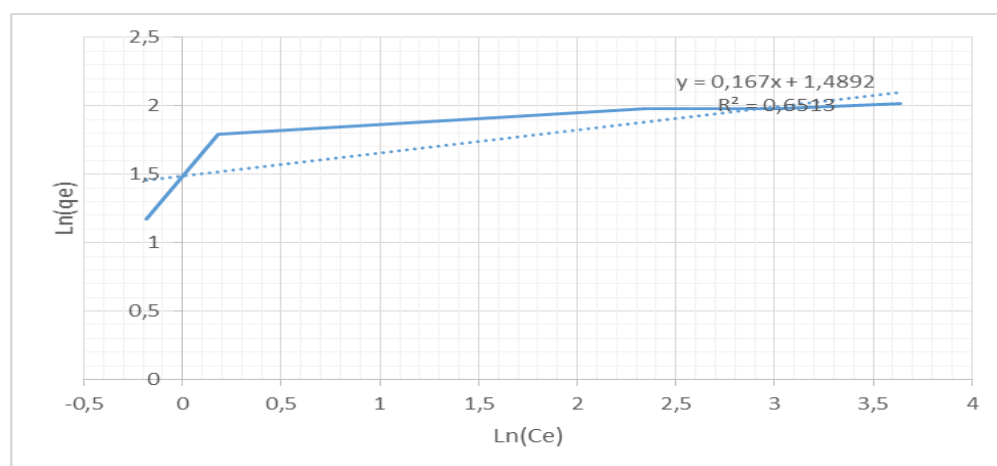


Figure IV. 9 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

Les constantes d'isotherme et les coefficients de corrélation issus de ces modèles sont regroupés dans le tableau (IV.4).

Tableau IV.4 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du (RC) sur CuO NPs.

Modèle d'isotherme de Langmuir			Modèle d'isotherme de Freundlich		
q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R	K_F (mg/g)	n	R
7,424	1,38	0,9997	4,433	5,988	0,807

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 rouge congo sur (CuO NPs). Ceci est probablement dû à la distribution uniforme des sites actifs à la surface de (CuO NPs).

La valeur calculée de R_L dans le modèle de Langmuir ($0 < R_L < 1$) indique que l'adsorption est favorable. De même, la valeur de n dans le modèle de Freundlich est supérieure à 1 ($n > 1$), ce qui traduit une forte intensité d'adsorption du Rouge Congo (RC) sur les nanoparticules de CuO.

IV.4. Étude de la cinétique d'adsorption du Rouge Congo sur CuO NPs

Les résultats obtenus avec les deux modèles cinétiques sont illustrés dans les figures (IV.10 et IV.11), et les constantes cinétiques déduites de ces modèles sont rassemblées dans le tableau (IV.5).

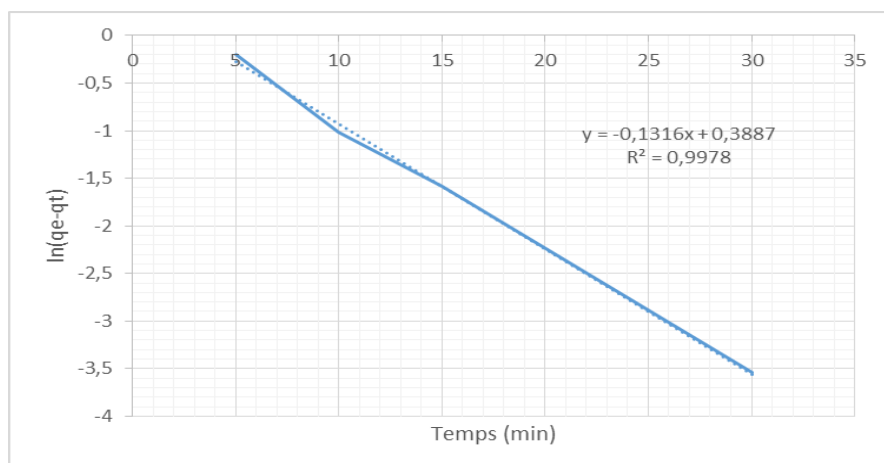


Figure IV.10 : Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre pour l'adsorption du (RC) sur CuO NPs.

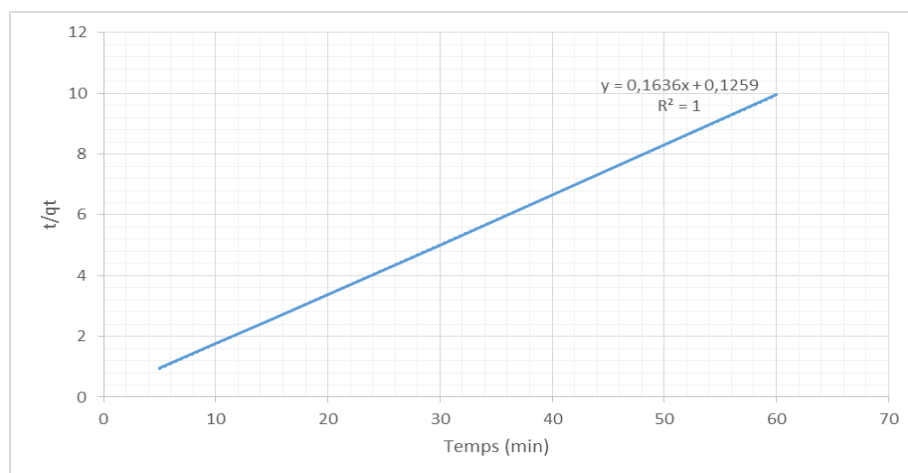


Figure IV.11 : Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre pour l'adsorption du (RC) sur CuO NPs.

Tableau IV.5 : Paramètres obtenus pour les deux modèles cinétiques étudiés.

Adsorbant	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
	k_1 (L/min)	$q_e \text{ calc}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	$q_e \text{ calc}$ (mg/g)	R^2
CuO NPs	0,1316	1,475	0,997	1,299	2,472	1

Le tableau (IV.5) 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 (RC) sur (CuO NPs)

IV.5. Conclusion

D'après l'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre, il ressort que les nanoparticules de CuO biosynthétisées à partir de l'extrait de feuilles de *Laurus nobilis* présentent de meilleures performances d'adsorption du Rouge Congo (RC) que les nanoparticules de ZnO. Les essais préliminaires ont montré une capacité d'adsorption plus élevée pour le CuO, avec un rendement d'élimination atteignant environ 85,78 % dans les conditions étudiées.

L'étude des paramètres opératoires a mis en évidence une influence significative du pH, de la masse de l'adsorbant et de la température sur le processus d'adsorption. Les meilleures performances ont été obtenues à pH = 4, avec un rendement maximal de 99,40 %. La masse optimale de l'adsorbant a été déterminée à 0,6 g. Par ailleurs, l'augmentation de la température a entraîné une diminution de la capacité d'adsorption, ce qui confirme le caractère exothermique du phénomène.

L'étude des isothermes d'adsorption a révélé une bonne affinité entre le Rouge Congo et la surface des nanoparticules de CuO, avec une capacité maximale d'adsorption expérimentale de 7,50 mg/g. La modélisation des données expérimentales a montré que le modèle de Langmuir décrit le mieux l'équilibre d'adsorption, avec un coefficient de corrélation élevé ($R = 0,9997$), suggérant une adsorption en monocouche sur une surface relativement homogène.

Enfin, l'analyse cinétique a indiqué que le modèle du pseudo-deuxième ordre représente le mieux les résultats expérimentaux, ce qui suggère que les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat jouent un rôle important dans le mécanisme d'adsorption.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude a été consacrée à la synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) et d'oxyde de zinc (ZnO) à partir de l'extrait aqueux des feuilles de *Laurus nobilis*, ainsi qu'à l'évaluation de leur efficacité dans l'élimination du colorant Rouge Congo (RC) par adsorption. Cette approche a permis de développer des nanomatériaux respectueux de l'environnement en utilisant les composés bioactifs de la plante comme agents réducteurs et stabilisants, tout en limitant l'emploi de substances chimiques potentiellement nocives.

Les résultats obtenus ont montré que les nanoparticules synthétisées possèdent une capacité d'adsorption élevée vis-à-vis du Rouge Congo. Toutefois, les nanoparticules de CuO ont présenté des performances nettement supérieures à celles du ZnO, ce qui témoigne de leur plus grande affinité pour le colorant étudié. Cette efficacité est attribuée à leurs propriétés physico-chimiques favorables, notamment la présence de sites actifs spécifiques et leur importante surface de contact.

Lors du processus d'adsorption du Rouge Congo (RC) sur les nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO NPs), l'optimisation des conditions opératoires a mis en évidence que la température et le pH du milieu constituent des facteurs déterminants. Le rendement maximal d'adsorption est obtenu à pH = 4 et à une température de 20 °C. La masse optimale de CuO NPs utilisée pour l'élimination du (RC) est de 3 g/L. Par ailleurs, la capacité d'adsorption maximale, évaluée à 7,50 mg/g, a été obtenue pour une concentration initiale en Rouge Congo de 60 mg/L.

L'étude cinétique a montré que le phénomène d'adsorption suit principalement le modèle du pseudo-deuxième ordre, tandis que l'étude des isothermes a indiqué une meilleure adéquation avec le modèle de Langmuir, suggérant une adsorption en monocouche sur une surface énergétiquement homogène.

En définitive, les nanoparticules de CuO biosynthétisées à partir de *Laurus nobilis* apparaissent comme les adsorbants les plus performants parmi les matériaux étudiés. Les résultats obtenus démontrent que la synthèse verte constitue une voie prometteuse pour la production de nanomatériaux efficaces, écologiques et économiques destinés au traitement des eaux polluées. Ces travaux ouvrent également des perspectives intéressantes pour le développement de procédés de dépollution durables à plus grande échelle.