

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

Université de Ghardaïa
Faculté des Sciences et Technologies
Département de tronc communs en sciences et technologies



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Intitulé

**Elaboration d'un biomatériau adsorbant à partir de résidu végétal
pour le traitement de l'eau**

Soutenu le :14/06/2025

Présenté par :

- BENLEKHDIM Hadda
- BEN ABDELKADER Nadia

Membres du jury :

Khane Yasmina	MCA	Université de Ghardaïa	Présidente
Daoud Mounir	MCA	Université de Ghardaïa	Encadrant
Bouras Hadj Daoud	MCA	Université de Ghardaïa	Examineur

Année universitaire : 2024/2025

Résumé

Cette étude vise à préparer un matériau adsorbant biosourcé à faible coût à partir de pétiole palmier dattier, pour élimination du colorant méthyle orange (MO) à partir d'eaux contaminées, en utilisant la technique d'adsorption. Le matériau a été chimiquement modifié à l'aide de l'acide phosphorique H_3PO_4 , puis caractérisé par la méthode de Boehm pour la détermination de groupes fonctionnels, avec détermination du point de charge nulle ($pH_{PZC} = 6.2$).

L'étude a porté sur l'effet de certains paramètres opératoires, tels que le pH et la température, en mode d'adsorption en batch. Les résultats ont montré que l'adsorption optimale s'effectue en milieu acide ($pH = 4$), avec un temps d'équilibre de 30 minutes.

Les données expérimentales se sont bien ajustées au modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre, ainsi qu'au modèle isotherme de Freundlich. L'étude thermodynamique a révélé que le processus est spontané et endothermique.

À la lumière de ces résultats, le matériau étudié représente une alternative prometteuse et efficace pour l'élimination de polluants organiques, et pourrait être utilisé dans les technologies de traitement des eaux.

Mots-clés : Pétiole De Palmier ; Méthyle Orange ; Adsorption ; Matériau Adsorbant ; Traitement Des Eaux ; Acide Phosphorique ; Groupes Fonctionnels

Abstract :

This study aims to prepare a low-cost, bio-based adsorbent material from date palm petiole for the removal of Methyl Orange (MO) dye from contaminated water using the adsorption technique. The material was chemically modified using phosphoric acid (H_3PO_4), and then characterized by the Boehm method to determine surface functional groups, along with the point of zero charge ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 6.2$).

The study investigated the effects of certain operating parameters, such as pH and temperature, under batch adsorption conditions. The results showed that optimal adsorption occurs in an acidic medium ($\text{pH} = 4$), with an equilibrium time of 30 minutes.

The experimental data fitted well with the pseudo-second-order kinetic model and the Freundlich isotherm model. Thermodynamic analysis revealed that the adsorption process is spontaneous and endothermic.

In light of these findings, the developed material represents a promising and efficient alternative for the removal of organic pollutants and could be applied in water treatment technologies.

Keywords : Date Palm Petiole ; Methyl Orange ; Adsorption ; Bio-based Adsorbent ; Water Treatment ; Phosphoric Acid ; Functional Groups

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير مادة مازة حيوية منخفضة التكلفة انطلاقاً من سيقان عراجين نخيل التمر، لإزالة صبغة الميثيل برتقالي (MO) من المياه الملوثة، وذلك باستخدام تقنية الامتزاز. تم تعديل المادة كيميائياً باستخدام حمض الفوسفوريك H_3PO_4 ، ثم توصيفها باستخدام طريقة Boehm لتحديد المجموعات الوظيفية، بالإضافة الى ذلك تحديد درجة الحموضة عند التعادل الكهربائي لسطح المادة (pH_{PZC}) والتي قدرت ب 6,2.

تناولت الدراسة تأثير بعض العوامل الفيزيائية، مثل الأس الهيدروجيني (pH) ودرجة الحرارة (T) ضمن نظام الامتزاز الدفعي. وقد أظهرت النتائج أن الامتزاز الأمثل يتم في وسط حمضي ($pH = 4$)، مع زمن توازن قدره 30 دقيقة.

كما توافقت البيانات التجريبية بشكل جيد مع نموذج الحركية شبه من الرتبة الثانية (PSO) ، وكذلك مع نموذج فريندلش (Freundlich) لمتساوي الحرارة. وكشفت الدراسة الثرموديناميكية أن عملية الامتزاز تلقائية وماصة للحرارة.

بناءً على هذه النتائج، تمثل المادة المدروسة بديلاً واعدًا وفعالاً لإزالة الملوثات العضوية، ويمكن استخدامها في تقنيات معالجة المياه.

الكلمات المفتاحية: سيقان عراجين النخيل، ميثيل برتقالي، امتزاز، مادة مازة، معالجة المياه، حمض الفوسفوريك H_3PO_4 ، مجموعات وظيفية

Dédicace

Louange à Dieu, une louange digne de Sa majesté. Louange à Dieu pour l'accomplissement de Sa grâce, pour la douceur de la réussite, et louange à Lui au commencement comme à la fin.

Avec toute fierté et gratitude, nous dédions les fruits de notre réussite et de notre diplôme :

À nous-mêmes, tout d'abord, après la grâce de Dieu — à ceux qui ont enduré les difficultés, la fatigue et les défis pour arriver à ce moment.

À ceux que Dieu nous a honorés de leur présence en tant que pères, source de fierté et de noblesse pour nous. Que Dieu les bénisse.

À nos chères mères, celles sous les pieds desquelles se trouve le paradis, dont les prières nous ont accompagnés à chaque étape, et par la volonté de Dieu, furent l'une des raisons majeures de notre réussite. Que Dieu leur accorde santé et longévité.

À nos frères et sœurs, notre force, notre appui, notre refuge, ceux par qui nous avons appris le véritable sens de la vie, et en qui réside un amour sans limites.

À nos amis fidèles, qui ont incarné la fraternité, la loyauté et la générosité.

Benlekhdim Hadida

Ben Abdelkader Nadjia

Remerciements

Louange à Allah par qui les bonnes œuvres s'accomplissent, et grâce à qui les objectifs se réalisent. Que la paix et la bénédiction soient sur notre Prophète Mohammed, le meilleur des enseignants et des chercheurs de savoir.

À la fin de ce travail, il m'est agréable d'exprimer mes plus sincères remerciements et ma profonde gratitude à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à sa réalisation.

J'adresse mes remerciements les plus profonds à mon directeur de mémoire '' Dr. Daoud Mounir'' pour les efforts qu'il a déployés, ses orientations précieuses et son soutien scientifique qui ont grandement contribué à l'aboutissement de ce mémoire.

Je tiens également à exprimer ma gratitude et mon respect aux membres du jury pour avoir bien voulu lire et évaluer ce modeste travail.

Benlekhdim Hadda

Ben Abdelkader Nadia

Liste des tableaux :

Tableau I-1 : différence entre la physisorption et la chimisorption (Králík, 2014; Panić et al., 2013).	6
Tableau I-2 : Principaux des modèles d'isothermes d'adsorption (Foo & Hameed, 2010).	12
Tableau II-1 : montre diverses biomasses utilisées dans la préparation à des fins de bio sorption (MEZIOUD, 2017).....	20
Tableau II- 2: Méthodes de modification des adsorbants de biomasse couramment utilisées(Shan et al., 2022).	23
Tableau III-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante(Sara, 2022).....	29
Tableau IV-1: Matériel et produit chimique.	37
Tableau IV-2: Risques des produits chimiques.....	38
Tableau IV-3: caractérisation physico-chimique MO (Melouki et al., 2020).	43
Tableau V-1: résultats l'absorption les solution diluées MO.	47
Tableau V-2: les Résultats de l'analyse des groupes fonctionnels sont présents à la surface du biomatériau.	48
Tableau V-3: paramètre modalisation cinétique d'adsorption.	51
Tableau V-4: paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant MO.	56

Liste des figures :

Figure I-1 : différence entre la physisorption et la chimisorption(TURKMAN, 2019) .	5
Figure I-2: Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain [1-diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface] (Belaid Ouahiba, 2017).	7
Figure I-3: Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide (Giles et al., 1974).	9
Figure I-4 : Modèle d'adsorption en monocouche (Ouahida, 2016).	10
Figure I-5 : Modèle d'adsorption en multicouches.(Ouahida, 2016).	11
 Figure II-1: Lignocellulosique chimique structures of cellulose, hémicellulose, and lignine (Jacob-Lopes et al., 2024).	19
 Figure III-1: Structure de colorant azoïque (Djebbar & Chenini, n.d.).	32
Figure III-2: Structure de colorant anthraquinonique (Bouanimba & Zouaghi, 2014).	32
Figure III-3: colorant basique (Bleu de méthylène) (Olukanni et al., 2013).	33
Figure III-4: colorant acide (C.I. Acid red) (Olukanni et al., 2013).	33
Figure III-5: Structure de colorant du vert de malachite (Olukanni et al., 2013).	34
 Figure IV-1: spectrophotomètre UV-visible.	39
Figure IV-2: Représentation schématique de l'absorbance par UV	40
Figure IV-3 : protocole préparation biomatériaux pétiole.	41
Figure IV-4 : formule méthyle orange (Melouki et al., 2020).	43
 Figure V-1 : courbe d'étalonnage de méthylorange.	47
Figure V-2: courbe pH _{pzc} (m=100mg, V=25ml, v _{ag} =200tr/min, t=24h).	49
Figure V-3: courbe cinétique d'adsorption (V=10ml, m=10mg, t=90min, v _{ag} =200tr/min).	49
Figure V-4: courbe modèle pseudo primaire ordre.	50
Figure V-5: courbe modèle pseudo second ordre.	51
Figure V-6: courbe isotherme d'adsorption du Méo (m=10mg, V=10 ml, téq=30min, v _{ag} =200tr /min).	52
Figure V-7: courbe modalisation Langmuir.	53
Figure V-8: courbe modélisation Freundlich.	53
Figure V-9: courbe effet de pH (V=50ml, téq =30min, m=10mg, v _{ag} =200tr/min).	55
Figure V-10: courbe effet température (V=50ml, m=10mg, téq=30min, T=25,35 et 45C°).	Erreur ! Signet non défini.

Liste des abréviations explicitée :

PT : pétiole traite.

Abc : Absorbance (nm)

MO : Méthyl orange

pH_{PZC} : pH de point de charge nulle

PPO : Modèle pseudo premier ordre

PSO : Modèle pseudo second order

Q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g)

qt : Quantité adsorbée à l'instant t (mg. g⁻¹)

qe : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g⁻¹)

Co : Concentrations de l'adsorbat à l'état initial (mg /L)

Ce : Concentration de l'adsorbant à l'équilibre (mg /L)

Ct : Concentrations de l'adsorbat à l'instant t (mg /L)

M : masse adsorbant (g)

R (%) : le rendement d'adsorption

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

n : l'intensité d'adsorption

V_m : volume de la solution (substrat) (L)

K_L : Coefficient de Langmuir (L/mg)

K_F : Est le premier coefficient de l'équation de Freundlich qui représente la capacité d'adsorption (mg/g). (L/mg)^{1/n}

K_C : constante thermodynamique de distribution d'adsorption

K₁ : Constante de vitesse d'adsorption de **PPO** (min⁻¹)

K₂ : Constante de vitesse d'adsorption de **PSO** (g.mg⁻¹.min⁻¹)

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K)

T : température absolue (K)

ΔG : le changement d'énergie de Gibbs (kJ/mol)

ΔH : le changement d'enthalpie (J/mol)

ΔS : le changement d'entropie (J/mol K)

Tableau des matières :

Résumé

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations explicitée

Introduction Générale 1

Synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralité sur phénomène d'adsorption

I.1 Introduction 5

I.2 Mécanisme de l'adsorption..... 6

I.3 Capacité d'adsorption et isotherme d'adsorption 7

I.3.1 Capacité d'adsorption : 7

I.3.2 Isotherme d'adsorption : 8

I.4 Cinétique d'adsorption : 12

I.4.1 Le modèle de pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren) : 13

I.4.2 Modèle du pseudo second ordre (modèle de Ho et Mckay) : 13

I.5 Étude thermodynamique : 14

I.6 Facteur influençant sur l'adsorption..... 15

I.6.1 Facteur influençant sur adsorbant..... 15

I.6.2 Facteurs influençant sur adsorbat : 15

I.6.3 Facteurs liés à la physico-chimie de la solution 16

I.7. Application de d'adsorption..... 17

Conclusion : 17

Chapitre II : Matériaux adsorbants

II.1 Introduction..... 19

II.2 Définition et origine la biomasse : 19

II.3 Types de biomasse utilisée pour la préparation des bio-adsorbants : 20

II.4 Avantage et application les matériaux adsorbants (biomasse) : 21

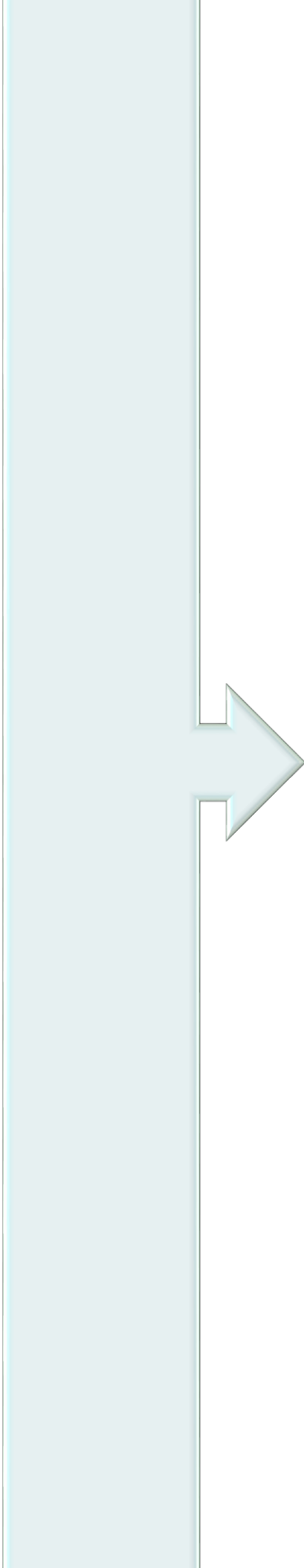
II.5 Activation de la biomasse pour améliore ses performances : 22

II.5.1 Activation physique : 22

II.5.2 Activation chimique : 22

II.5.3 Activation combinée :	22
II.6 Caractérisation matériaux adsorbants(biomasse) :.....	24
II.6.1 Détermination du pH _{pzc} (point de charge nulle) :.....	24
II.6.2 Caractérisation chimique de surface : dosage de Boehm	24
Conclusion :	24
<i>Chapitre III : Pollution par colorant</i>	
III.1 Introduction :	26
III.2 Notion de pollution de l'eau	26
III.2.1 Problématique globale :	26
III.2.2 Sources de pollution de l'eau :	26
III.3 Définition des colorants :	28
III.3.1 Impact des colorants sur l'environnement :	29
III.4 Classification des colorants :	30
III.4.1 colorants naturels :	30
III.4.2 colorants récalcitrants :	30
III.4.3 colorants synthétiques :	31
III.4.4 Colorants du vert de Malachite (VM) :	33
III.5 Méthodes de traitement des colorants.....	34
III.5.1 Techniques physico-chimiques	34
Conclusion :	35
<i>Chapter IV: materials et method</i>	
IV.1 Introduction :	37
IV.2 Matériel et produit :	37
IV.3 Risques liés à l'utilisation de produits :	38
IV.4 L'Appareillages :	39
IV.5 Préparation d'adsorbant (bio-adsorbant)	40
IV.5.1 Préparation de matière première(biomasse) :	40
IV.5.2 Activation chimique :	41
IV.6 Caractérisations chimiques	42
IV.6.1 Méthode dosage de Boehm :	42
IV.6.2 Détermination du pH de point de charge nulle (pH _{pzc}) :	42
IV.7 Préparation d'une solution adsorbat (colorant) :	43

IV.7.1 Colorant utilisée	43
IV.7.2 Préparation des solution MO:	43
IV.7.3 D'étalonnage MO et détermination λ_{max} :	44
IV.8 Expériences d'adsorption méthyle orang (MO)	44
IV.8.1 Etude de l'isotherme et de la cinétique d'adsorption	44
IV.8.2 Etude des facteurs affectant l'adsorption	45
Chapitre V : résultats et discussion	
V.1 Introduction :	47
V.2 courbe d'étalonnage :	47
V.3 Caractérisation de biomasse	48
V.3.1 Dosage de Boehm : détermination de fonctions de surface :	48
V.3.2 Détermination du pH de point de charge nulle (pHpzc) :	48
V.4 Modélisation Cinétique d'adsorption :	49
V.4.1 Modèle pseudo premier ordre (PPO) :	50
V.4.2 Modèle pseudo seconder ordre (PSO) :	50
V.5 Isotherme d'adsorption colore MO :	52
V.5.1 Modélisation de Langmuir :	53
V.5.2 Modélisation Freundlich :	53
V.6 Les facteurs d'adsorption colorant MO	54
V.6.1 Effet du pH :	54
V.6.2 Effet de la température (étude thermodynamique) :	55
Conclusion :	56
Conclusion Générale :	58
Révérenc bibliographique	
Annexe	



INTRODUCTION

GÉNÉRALE

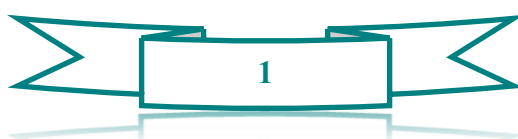
Introduction Générale

L'eau est une ressource essentielle à la durabilité de la vie ainsi qu'au développement économique et social. Avec l'expansion continue des activités industrielles et humaines, la pollution de l'environnement, en particulier celle des ressources hydriques par des polluants organiques et inorganiques, ne cesse d'augmenter(Katheresan et al., 2018). Parmi ces polluants, les colorants industriels se distinguent par leur stabilité chimique et leur forte résistance à la biodégradation, ce qui en fait des contaminants dangereux menaçant à la fois la santé humaine et l'environnement(Piaskowski et al., 2018; Robinson et al., 2001)

Le méthyl orange est un exemple courant de colorant azoïque largement utilisé dans diverses industries telles que le textile et le cuir. En raison de sa toxicité et de ses effets environnementaux néfastes, son élimination des eaux usées constitue un défi environnemental majeur(Aboua et al., 2018).

De nombreuses méthodes physiques et chimiques ont été développées pour traiter les eaux contaminées par des colorants. Dans les années passées, la technique d'adsorption a suscité un grand intérêt en tant que méthode efficace et économique pour l'élimination de ce type de polluants(Katheresan et al., 2018; Natarajan et al., 2018). Elle repose sur l'utilisation de matériaux adsorbants présentant une grande surface spécifique et une forte capacité de liaison avec les molécules polluantes.

Divers matériaux naturels et synthétiques ont été découverts et utilisés comme adsorbants, notamment les matériaux carbonés, les argiles et les biomatériaux issus de déchets agricoles et industriels(Bhatnagar & Sillanpää, 2010; Crini et al., 2019; Pathania et al., 2017). Les résidus végétaux agricoles sont considérés comme des sources prometteuses pour le développement de matériaux adsorbants à faible coût et respectueux de l'environnement.



Dans ce contexte, les coques de palmier (pétiole), qui constituent un résidu agricole abondamment disponible, apparaissent comme une option idéale, en raison de leur composition chimique riche en cellulose, hémicellulose et lignine, des composés contenant des groupes fonctionnels capables d'interagir avec les molécules de colorants (Al Arni et al., 2023).

Objectif de l'étude :

Ce travail vise à développer un matériau adsorbant biosourcé à partir de coques de palmier pour le traitement des eaux contaminées par le méthyl orange. L'étude se concentre sur l'optimisation des propriétés d'adsorption de ce matériau et sur l'évaluation de son efficacité dans l'élimination du colorant sous différentes conditions opératoires.

Structure du travail :

Ce travail est divisé en deux parties principales :

1. Partie théorique composée de trois chapitres :

- **Chapitre I :** Présente les principes généraux du processus d'adsorption.
- **Chapitre II :** Met en lumière les matériaux adsorbants naturels et leurs sources.
- **Chapitre III :** Traite la problématique de la pollution des eaux par les colorants industriels.

2. Partie expérimentale, composée de deux chapitres :

- **Chapitre IV :** Décrit les matériaux utilisés et la méthodologie expérimentale.
- **Chapitre V :** Présente les résultats obtenus et propose une discussion analytique de ces résultats.



SYNTHÈSE

BIBLIOGRAPHIQUE



Chapitre I : Généralité sur phénomène d'adsorption

I.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène qui résulte de l'interaction ou de la liaison entre des molécules en phase liquide ou gazeuse et des matériaux, généralement solides. Les espèces fixées à la surface sont appelées « adsorbats », tandis que le matériau sur lequel elles se fixent est appelé « adsorbant » (Rouquerol et al., 2013).

Il existe deux principaux types d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption). L'adsorption physique dépend de faibles forces physiques (forces de Van der Waals), se produit à basses températures et le matériau adsorbé peut être facilement éliminé (réversible). Elle ne nécessite pas une énergie d'activation élevée et se produit sous forme de couches multiples, Elle se caractérise par l'absence de transformation chimique des molécules adsorbées (Rouquerol et al., 2013).

En revanche, l'adsorption chimique repose sur la formation de liaisons chimiques entre l'adsorbant solide et l'adsorbat. Elle se manifeste à des températures plus élevées et implique une énergie d'activation notable. Ce processus, généralement irréversible, se limite à une seule couche et peut entraîner une modification de la structure chimique de l'adsorbat. La figure I.1 et le tableau I.1 illustrent les différences entre physisorption et chimisorption (Rouquerol et al., 2013).

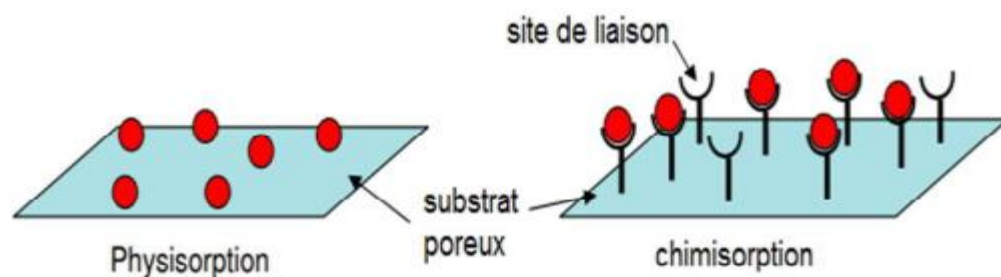


Figure I-1 : différence entre la physisorption et la chimisorption (TURKMAN, 2019) .

Tableau I-1 : différence entre la physisorption et la chimisorption (Králik, 2014; Panić et al., 2013).

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal/mol
Type de liaison	Forces de Van der Waals	Liaisons chimiques
Energie d'activation	Très faible (proche de zéro)	L'énergie d'activation est fortement impliquée
Température	Relativement basses	Plus élevé
Cinétique de processus	Rapide, réversible	Lent et irréversible
Caractéristique du phénomène	Processus non spécifique	Processus spécifique
Type de saturation	Phénomène multicouches	Phénomène monocouche
Désorption	Facile	Difficile

I.2 Mécanisme de l'adsorption

L'adsorption d'une substance sur la surface d'un solide s'effectue en plusieurs étapes, chacune correspondant à une sorte de transfert de masse :

- 1) Diffusion externe (transfert de masse externe) : le soluté (molécules en phase liquide) migre de la solution vers la surface externe des particules de l'adsorbant.
- 2) Diffusion interne (transfert de masse interne) : les molécules pénètrent les pores du matériau adsorbant et se déplacent de la surface des grains vers l'intérieur du travers le liquide occupe ces pores.
- 3) Diffusion de surface : Dans le cas de certains matériaux adsorbants, les particules adsorbées peuvent aussi se déplacer sur la surface des pores à l'échelle de la particule du matériau adsorbant (Belaid Ouahiba, 2017)

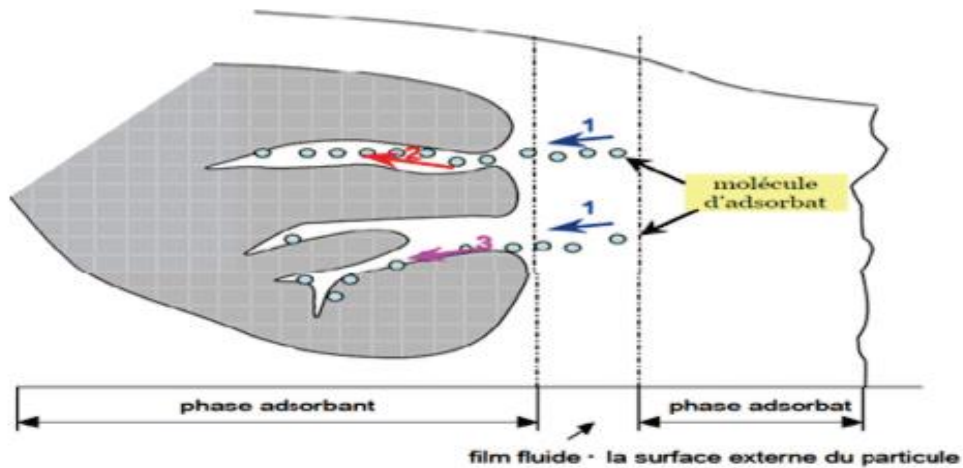


Figure I- 2: Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain [1-diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface](Belaid Ouahiba, 2017)

I.3 Capacité d'adsorption et isotherme d'adsorption

I.3.1 Capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption est la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant. Dans le liquide après avoir atteint l'état d'équilibre à la température constante, elle dépend de nombreux facteurs en termes de matériau adsorbant (la taille des particules, solubilité dans l'eau...) du point de vue du matériau caractéristique (surface qualitative, structure, type de particule...) est exprimé par le rapport suivant (GHEZZAR, 2022).

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)}{m_{\text{adsorbant}}} V_m \quad \text{Équation (1)}$$

Q = capacité d'adsorption du matériau support (mg/g)

C_0 = concentration initial (mg/g) à $t=0$

C_t = concentration du colorant (mg/g) à l'instant t du processus d'adsorption

V_m = volume de la solution (substrat) (L)



m= masse d'adsorbant (g)

Le rendement d'adsorption est calculé par l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e) * 100}{C_0} \quad \text{Équation (2)}$$

I.3.2 Isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption à l'équilibre sont classées en six types par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) et quatre principaux par Giles et Smith (1974). Les isothermes typiques de la phase liquide sont type L (Langmuir), type S (sigmoïde), type C (partition constante) et le type H (haute affinité), respectivement (BENHAMED, 2015), comme la monter la figure I-3.

- ***Isotherme de type C (partition constante)***

C'est une classe d'isotherme de base dans laquelle l'adsorbat a toujours la même force d'attraction envers l'adsorbant. Le rapport entre la quantité résiduelle et celle retenue est constant. Celui-ci appelé coefficient de distribution K_d , toujours à la même valeur. On le remarque avec de petites masses d'adsorbat (Guillossou, 2021).

- ***Isotherme de type H (haute affinité)***

Ce type d'isotherme est caractérisé par une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, entraînant une saturation rapide des sites même à faible concentration (Guillossou, 2021).

- ***Isotherme de type L (Langmuir)***

Sa forme convexe traduit une saturation progressive du matériau adsorbant. Ce comportement est typique des solides microporeux. L'efficacité de l'adsorption diminue à mesure que le recouvrement de surface augmente (Guillossou, 2021).



- **Isotherme de type S (sigmoïde)**

L'isotherme de type S, ou sigmoïde, traduit une adsorption en deux étapes distinctes. Une première couche se forme par interaction adsorbat-adsorbant, suivie de l'adsorption de couches supplémentaires dues à des interactions adsorbat-adsorbat plus fortes. Ce comportement est caractéristique des solides à porosité hétérogène (Guillossou, 2021).

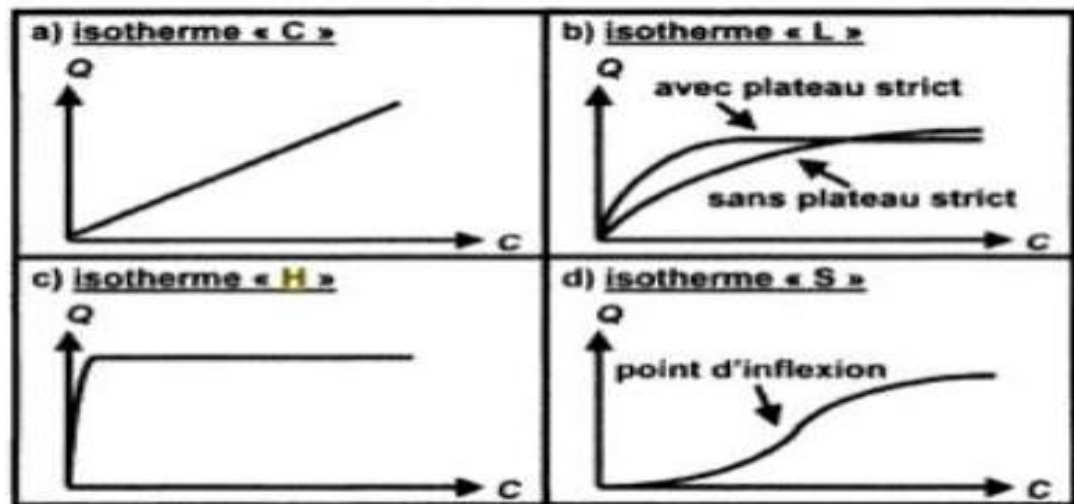


Figure I-3: Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide (Giles et al., 1974).

I.3.2.1 Modélisation des isothermes :

✓ **Modèle de Langmuir :**

C'est une formule qui décrit le comportement de l'adsorption et qui a été développée principalement pour l'adsorption des gaz sur les solides, mais elle est également utilisée pour de nombreux matériaux adsorbants. C'est un modèle expérimental basé sur des principes cinétiques selon les hypothèses suivantes :

- 1) L'adsorption mono-moléculaire implique la formation d'une seule couche d'adsorbat à la surface de l'adsorbant.
- 2) Les sites sont homogènes : tous les sites d'adsorption sont identiques et équivalents.
- 3) L'énergie d'adsorption est constante.

4) il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules du matériau adsorbant à la surface.

Ce modèle peut être représenté par une équation mathématique comme suit (Foo & Hameed, 2010) :

$$Q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Équation (3)}$$

Cette équation sera exploitée sous sa forme linéaire :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad \text{Équation (4)}$$

Le facteur de séparation R_L est défini par l'équation suivante (Belaid Ouahiba, 2017):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Équation (5)}$$

D'après les valeurs de R_L obtenues, Hall et al. 1966 évaluent le procédé d'adsorption comme suit :

- Si $R_L = 0$; l'adsorption est irréversible (définitive).
- Si $R_L < 1$, l'adsorption est favorable.
- Si $R_L = 1$; Répartition linéaire (cas limite).
- Si $R_L > 1$, l'adsorption défavorable.

Ce modèle est adapté aux phénomènes de saturation. Sa principale limite réside dans l'hypothèse de monocouche, qui ne correspond pas toujours aux systèmes réels (figure I.4).

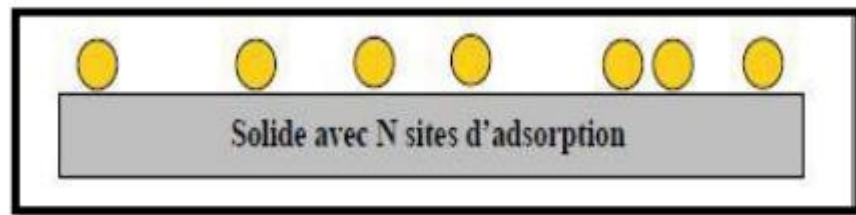


Figure I-4 : Modèle d'adsorption en monocouche (Ouahida, 2016).

✓ **Modèle Freundlich :**

Le modèle d'isotherme de Freundlich représente la première relation connue pour l'adsorption non idéale et réversible, sans se limiter à la formation de monocouche comme la montre **la figure I-5**. Il est destiné à l'adsorption en multicouches avec une distribution non uniforme de chaleur et d'affinités sur des surfaces hétérogènes. Initialement élaboré pour l'adsorption du charbon animal, il démontre que le rapport entre l'adsorbant et le soluté n'est pas constant à différentes concentrations de solution. Aujourd'hui largement employé dans les systèmes hétérogènes, il évalue l'intensité de l'adsorption et l'hétérogénéité de surface (Foo & Hameed, 2010).

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equation (6)}$$

Cette équation peut être linéarisée comme suit :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad \text{Équation (7)}$$

K_F : premier coefficient de l'équation de Freundlich, représentant la capacité d'adsorption.

n : second coefficient de l'équation, lié à l'intensité de l'adsorption.

Q_e : quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par l'adsorbant.

C_e : concentration de l'adsorbat en solution à l'équilibre.

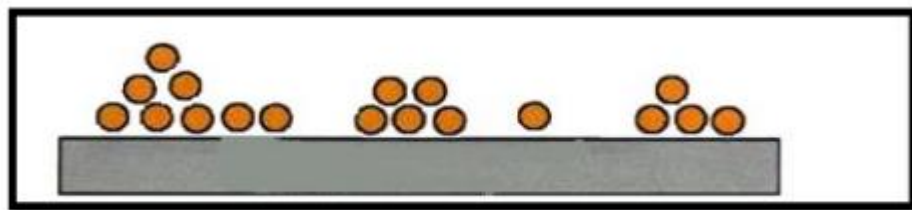


Figure I-5 : Modèle d'adsorption en multicouches.(Ouahida, 2016).

Le **tableau I-2** présente une liste de relation mathématique pour les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Tableau I-2 : Principaux des modèles d'isothermes d'adsorption (Foo & Hameed, 2010).

Isotherme	Forme non linéaire	Forme linéaire	Graphique
Langmuir	$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}}$ $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{K_L Q_{max} C_e}$ $q_e = Q_{max} - \frac{q_e}{K_L C_e}$ $\frac{q_e}{C_e} = k_L Q_{max} - k_L q_e$	$\frac{C_e}{Q_e} \text{ vs } C_e$ $\frac{1}{q_e} \text{ vs } \frac{1}{C_e}$ $q_e \text{ vs } \frac{q_e}{K_L C_e}$ $\frac{q_e}{C_e} \text{ vs } q_e$
Freundlich	$Q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log q_t = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_t \text{ vs } \log C_e$

I.4 Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption détermine le transfert de matière du liquide à la surface solide active. Il établit le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre la matière adsorbable et la matière dissoute et fournit des informations sur les tendances à l'adsorption et au transfert. Il examine les mécanismes de transfert et optimise les paramètres pour une adsorption optimale. Des modèles pseudo-premiers et second ordre sont utilisés.

I.4.1 Le modèle de pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren) :

Dans le modèle de pseudo-premier ordre, on suppose que la vitesse d'adsorption est directement liée à l'écart entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité adsorbée à un moment t (q_t), considérant également que le processus d'adsorption est réversible.

En 1898, Lagergren a élaboré une équation représentant le mécanisme d'absorption, qui est la suivante (Bouaifel & Bezzi, 2022) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Équation (8)}$$

Cette équation peut être linéarisée de la façon suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Équation (9)}$$

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (min^{-1}).

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg. g^{-1}).

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g^{-1}).

I.4.2 Modèle du pseudo second ordre (modèle de Ho et McKay) :

L'équation du pseudo-second ordre, proposée par Ho et McKay en 1999, est fréquemment utilisée pour modéliser la cinétique de l'adsorption des polluants sur les matériaux adsorbants. Elle s'exprime comme suit (Bouaifel & Bezzi, 2022) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Équation (10)}$$

L'intégration de l'équation (10) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Équation (11)}$$

I.5 Étude thermodynamique :

L'adsorption est un processus pouvant être soit endothermique, soit exothermique, selon le matériau adsorbant et le type de molécules impliquées. Les équations suivantes permettent d'évaluer les paramètres thermodynamiques, notamment l'enthalpie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) (Baccar et al., 2013) :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Équation (12)}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k \quad \text{Équation (13)}$$

$$\ln kd = -\frac{\Delta H^\circ}{RT + \ln k} \quad \text{Équation (14)}$$

$$\ln kc = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Équation (15)}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad \text{Équation (16)}$$

Avec : ΔG° : le changement d'énergie de Gibbs (kJ/mol) ; ΔH° : le changement d'enthalpie (kJ/mol) ; ΔS° : le changement d'entropie (J/mol. K).

Avec : R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol. K) ; T : température absolue (K)

K_c : constante thermodynamique de distribution d'adsorption, elle est calculée par la relation suivante :

$$K_c = \frac{Q_e}{C_e} \quad \text{Equation (17)}$$

D'où : Q_e Quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g⁻¹).

C_e (mg/L) est la concentration d'équilibre en solution.

I.6 Facteur influençant sur l'adsorption

I.6.1 Facteur influençant sur adsorbant

I.6.1.1 surface spécifique :

La surface qualitative, mesurée par mètre carré par gramme, est un facteur clé pour déterminer la capacité d'adsorption des solides. Plus cette zone est grande, plus il y a d'emplacements disponibles pour que les molécules se fixent à la surface, ce qui se traduit par une adsorption plus efficace. Le modèle BET est largement utilisé pour mesurer avec précision cette zone, ce qui permet d'évaluer les performances des matériaux adsorbants dans diverses applications (Ettlili, 2008; Grassi et al., 2012).

I.6.1.2 Porosité :

La porosité est la présence de vides dans un matériau, et la gamme de tailles des vides détermine en fait la capacité du matériau à adsorber les molécules. (Ettlili, 2008; Grassi et al., 2012).

I.6.1.3 structures de l'adsorbant :

L'efficacité de l'adsorption est principalement basée sur la taille des particules de l'adsorbant et leur structure à l'intérieur des pores. Plus la taille des particules est faible, plus la surface sera grande et donc plus la capacité d'adsorption sera grande. Mais la taille des pores doit être adaptée à la taille des molécules à adsorber, sinon un effet inverse sera observé. La polarité de l'adsorbant et celle de l'adsorbat sont des facteurs importants dans le taux d'adsorption parce que les molécules polaires et non polaires ont des interactions favorables. Les adsorbants de grande surface sont divisés en trois catégories générales : le carbone, l'oxydant et le polymère (Leyva-Ramos et al., 2012)

I.6.2 Facteurs influençant sur adsorbat :

La nature du matériau adsorbé a un impact significatif sur le processus d'adsorption, où ses propriétés (structure et taille des molécules, solubilité, polarité, concentration primaire) jouent un rôle crucial dans l'efficacité de l'adsorption. Comme l'affirme la règle de **Luna Delius** : "Moins la substance dans la solution est soluble, meilleure est l'absorption." En outre, la concentration primaire élevée de matériau adsorbant et le meilleur effet des molécules non ionisées sur le

matériau adsorbant par rapport aux molécules ionisées améliorent et augmentent l'efficacité d'adsorption(Sartape et al., 2017)

I.6.3 Facteurs liés à la physico-chimie de la solution

I.6.3.1 Effet du pH sur l'adsorption :

Le pH est un paramètre important dans les processus d'adsorption, influençant directement l'ionisation de la surface adsorbante ainsi que l'adsorbat. Son importance se réalise dans la détermination de la charge superficielle, qui change avec le pH et est au point de charge nulle (pH_{PZC}) lorsqu'il n'y a pas de charge sur la surface. L'effet du pH est en fait fonction de la nature à la fois de l'adsorbant et de l'adsorbant, de sorte qu'il doit être étudié dans le cadre de chaque processus d'adsorption particulier(Turp et al., 2020).

I.6.3.2 Température :

La température impose un effet variable sur le processus d'adsorption car le résultat dépend de l'interaction spécifique du matériau adsorbé et du matériau adsorbant. En général, une température plus élevée peut accélérer la vitesse d'adsorption mais entraver le processus en détruisant les particules adsorbées et en désintégrant les liaisons. Les études sur l'effet global de la température sont variées, certaines étant plus efficaces avec une augmentation de la température et d'autres ayant des effets néfastes en raison des changements dans la fusion de la substance adsorbée et des interactions moléculaires. Les données empiriques indiquent toutefois que la plupart des procédés d'adsorption sont thermo-répulsifs, c'est-à-dire que les basses températures sont plus efficaces. Ainsi, un contrôle précis de la température est nécessaire pour améliorer l'efficacité d'adsorption (Deng et al., 2021; Salih et al., 2022)

I.7. Application de d'adsorption**✓ Traitement de l'eau :**

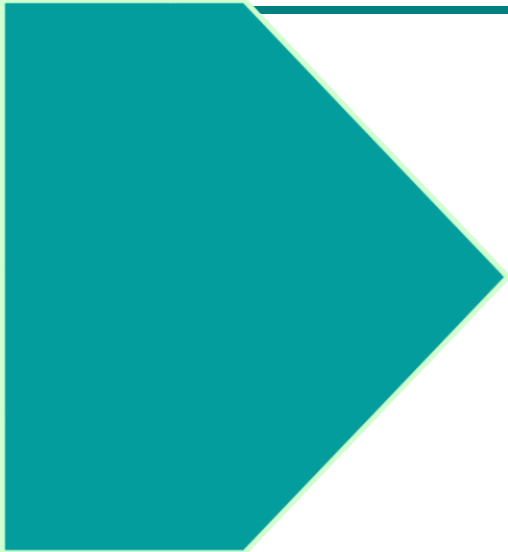
- L'utilisation de matériaux adsorbants issus des déchets agricoles dans l'élimination des polluants.
- Les matériaux d'arrosage contribuent à l'élimination des métaux lourds, en particulier dans les déchets industriels, tels que le charbon actif et le bio charbon(Brenner, 2013).

✓ Applications industrielles :

- Les substances présentes sont utilisées comme catalyseur, contribuant à la réalisation de réactions chimiques et à la purification des produits obtenus
- Purification des gaz émis par les procédés industriels, améliorant l'efficacité et la sélectivité(Brenner, 2013)

Conclusion :

À la lumière de l'examen approfondi et des aspects théoriques traités dans ce chapitre, nous pouvons conclure que l'adsorption solide-liquide reste l'une des méthodes les plus couramment utilisées dans le traitement des eaux contaminées par certains polluants solubles, notamment les colorants étudiés.



Chapitre II : Matériaux adsorbants

Chapitre II : Matériaux adsorbants

II.1 Introduction

Les adsorbants solides présentent une grande diversité, tant sur le plan de leur composition chimique que de leur morphologie. Cette variabilité influence leur application dans les domaines industriels et scientifiques. On peut les regrouper en cinq grandes catégories : les matériaux naturels (ex. : argile, bauxite, pin), les naturels modifiés (ex. : charbon actif, gel de silice), les synthétiques (résines polymères, zéolithes), les déchets solides industriels, et certaines biomasses (ex. : alginate, chitosane) (TURKMAN, 2019) .

II.2 Définition et origine la biomasse :

La biomasse est définie comme un ensemble de substances organiques d'origine végétale, animale ou microbienne. Elle constitue une ressource dense, renouvelable, et se décline en plusieurs sources telles que : les résidus agroforestiers (bois, coques, épis de maïs), les cultures énergétiques, les déchets urbains et industriels, ainsi que les sous-produits alimentaires. Riche en cellulose, hémicellulose et lignine comme la monter **la figure II-1**, cette matière première peut être transformée, par des procédés thermochimiques ou biochimiques, en divers produits à valeur ajoutée, tels que les bioénergies, les biocarburants et les matériaux adsorbants (Jacob-Lopes et al., 2024).

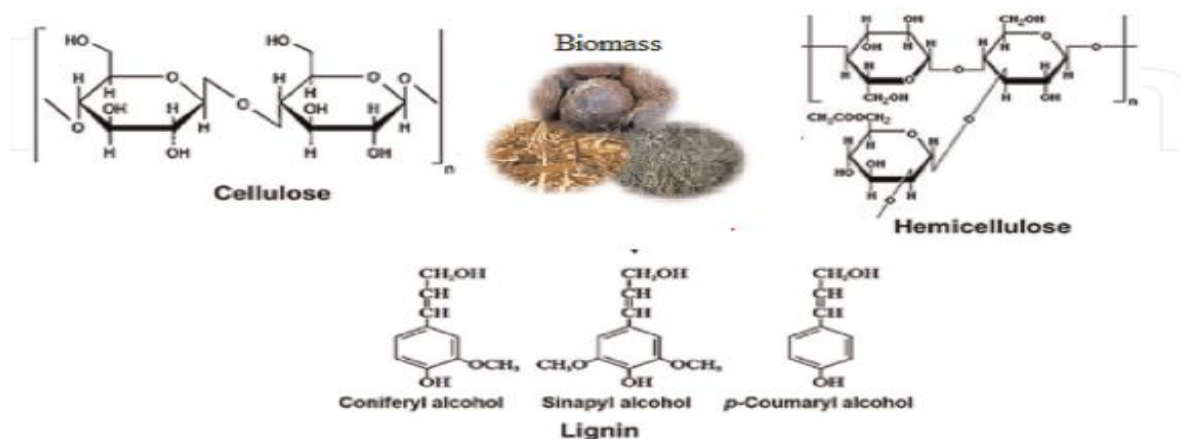


Figure II-1: Lignocellulosique chemiqua structures of cellulose, hémicellulose, and lignine (Jacob-Lopes et al., 2024).

II.3 Types de biomasse utilisée pour la préparation des bio-adsorbants :

Puisque tout matériau biologique a une attractivité pour les colorants et d'autres polluants divers tels que les métaux lourds, toute biomasse potentielle à être utilisée dans la biosorption est vaste. Le **Tableau II-1** montre diverses biomasses utilisées dans la préparation à des fins de biosorption.

Tableau II-1 : montre diverses biomasses utilisées dans la préparation à des fins de bio sorption (MEZIOUD, 2017)

Catégorie	Exemples
Bactéries	Les bactéries Gram positif (<i>Bacillus</i> sp, <i>Corynebacterium</i> sp. etc.), Gram négatif (<i>Escherichia</i> sp. <i>Pseudomonas</i> sp., etc.) et les cyanobactéries (<i>Anabaena</i> sp. <i>Synechocystis</i> sp., etc.)
Fanges	Moules (<i>Aspergillus</i> sp, <i>Rhizopus</i> sp, etc....) champignons (<i>Agiricus</i> sp. <i>Trichaptum</i> sp., etc.) et levure (<i>Saccharomyces</i> sp. <i>Candida</i> sp. etc.)
Algues	Microalgues (<i>Ciorella</i> sp. <i>Chlamydomonas</i> sp. etc.), macro-algues (algues vertes (<i>Entreromorpha</i> sp. <i>Codium</i> sp., etc.), algues brunes (<i>Sargassum</i> sp. <i>Ecklonia</i> sp., etc.) et algues rouges (<i>Geildium</i> sp. <i>Porphyra</i> sp., etc.))
Les déchets industriels	Les déchets de fermentation, les déchets alimentaires / boissons, boues activées, boues anaérobies, etc.
Les déchets agricoles	Fruits/déchets végétaux, les pailles de riz, le son de blé, les coques de soja, etc.
Résidus naturels (Lignocellulose)	Les résidus de plantes, les sctures, les écorces, les mauvaises herbes, etc.

II.4 Avantage et application les matériaux adsorbants (biomasse) : (Oliveira & Franca, 2008; Sud et al., 2008)

Avantages et applications des biomatériaux adsorbants : Les biomatériaux adsorbants, principalement issus de résidus agricoles, de déchets biologiques ou de biomasse végétale, représentent une alternative durable et économique aux adsorbants conventionnels. Leur utilisation dans le traitement des eaux usées a considérablement augmenté en raison de leurs propriétés bénéfiques.

- ✓ Disponibilité et économie : Ressources riches (coquilles, écorces, feuilles) appréciées pour le traitement économique et la minimisation des déchets.
- ✓ Caractère durable : Biodégradable, renouvelable et riche en groupements fonctionnels actifs (COOH, OH).
- ✓ Adaptabilité : modification chimique ou physique simple (H_3PO_4 , KOH).
- ✓ Impact environnemental positif : contribution à la protection de l'écosystème.
- ✓ Efficacité dans le traitement des colorants : Capacité d'élimination des colorants (orange méthyle, rouge Congo).
- ✓ Potentiel de décontamination des métaux lourds : Adsorption d'ions métalliques (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+}/Cr^{6+}) dans les effluents industriels, ainsi que l'adsorption de composés organiques (tels que les colorants, les phénols ou les hydrocarbures)
- ✓ Capable de décomposer les pesticides, les phénols, les hydrocarbures et même les médicaments.
- ✓ Support pour la bioremédiation ou la biosorption.

II.5 Activation de la biomasse pour améliorer ses performances :

La biomasse naturelle renferme diverses impuretés qui nuisent à son efficacité pour absorber les métaux lourds et les colorants. Par conséquent, dans les applications pratiques, il est courant de l'activer et de la modifier au préalable afin d'optimiser sa capacité d'absorption. Actuellement, les méthodes de modification les plus utilisées comprennent la modification physique, chimique et composite.

II.5.1 Activation physique :

Les traitements physiques comprennent principalement des procédés tels que le broyage, le tamisage et l'activation thermique. Le broyage et le tamisage augmentent la surface de contact en réduisant la taille des particules, ce qui améliore la cinétique d'adsorption (Foo & Hameed, 2011). L'activation thermique, quant à elle, favorise le développement de la porosité et augmente la surface spécifique, éléments essentiels pour l'adsorption des colorants (Ioannidou & Zabaniotou, 2007).

II.5.2 Activation chimique :

Les modifications chimiques du matériau bio adsorbant nécessitent un lavage suivi d'une exposition à divers acides, bases et solvants organiques, tels que l'acide phosphorique (H_3PO_4), la soude caustique (NaOH) et l'hydroxyde de potassium (KOH). Ces agents entraînent des changements dans la structure interne de la biomasse et augmentent la présence de groupes fonctionnels tels que les carboxylates et les hydroxyles, ce qui favorise les réactions d'adsorption. Par exemple, le traitement à la soude peut accroître l'alcalinité de la surface, renforçant ainsi l'attraction pour les colorants chargés négativement (Babel & Kurniawan, 2003).

II.5.3 Activation combinée :

L'association de modifications physiques et chimiques permet de concevoir des matériaux adsorbants aux performances optimales. Un traitement thermique préalable, suivi d'un traitement chimique, augmente non seulement la surface spécifique, mais renforce également la fonctionnalisation de la surface, ce qui améliore l'efficacité d'adsorption pour une large gamme de colorants. Ces méthodes combinées ont démontré leur efficacité, notamment dans la préparation de charbons activés à partir de déchets agricoles (Shan et al., 2022).

Tableau II- 2: Méthodes de modification des adsorbants de biomasse couramment utilisées (Shan et al., 2022).

Activation physique	Pyrolyse	Dans une atmosphère de gaz inerte, la structure des pores du matériau est modifiée par une température élevée.	Facilité d'utilisation ; surface spécifique et nombre total de pores accrus	La structure des pores s'effondre facilement
	Méthode par micro-ondes	L'exposition des matériaux de biomasse au rayonnement micro-ondes amène le matériau à absorber le rayonnement de micro-ondes, modifiant ainsi ses groupes de surface.	Chauffage rapide, pas de pollution, facile à contrôler	La surface du matériau préparé est rugueuse et le squelette carboné se rétracte facilement
	Méthode de réticulation par greffage	Après le prétraitement, un processus spécifique de greffage et de réticulation est utilisé pour fixer de petits groupes de molécules organiques spécifiques au matériau adsorbant de biomasse.	Il peut lier une variété de groupes fonctionnels et de petites molécules polymères pour améliorer les performances d'adsorption	L'opération est lourde, les conditions expérimentales sont difficiles et il est difficile de réaliser des applications industrielles
Activation chimique	Acide Modifié	Introduction de groupes fonctionnels acides pour favoriser la formation de structures mésoporeuses dans les matériaux.	Polarité et surface spécifique accrues	Moins de groupes non polaires à la surface et non-polarité réduite
	Alcali modifié	Similaire à la modification acide, les réactifs alcalins couramment utilisés comprennent NaOH, (NH ₄), etc.	Augmente Efficacement la surface spécifique du matériau et la	Moins de groupes polaires, polarité de surface à améliorer
Activation du composé		Composite de deux matériaux de biomasse différents, ou modification composite et mélange d'un matériau de biomasse avec un certain matériau polymère	teneur en groupes fonctionnels contenant de l'oxygène. Stabilité thermique améliorée	Les conditions expérimentales difficiles rendent difficile la réalisation d'applications industrielles

II.6 Caractérisation matériaux adsorbants(biomasse) :(Meriem, 2016; Nihed, 2022)

L'analyse de la biomasse est cruciale pour déterminer son efficacité en tant que matériau d'adsorption. Cela nécessite des évaluations morphologiques, histologiques, chimiques et fonctionnelles. Chaque méthode fournit des informations détaillées sur le comportement d'adsorption du matériau. Citez quelques caractéristiques de suivent :

II.6.1 Détermination du pH_{PZC} (point de charge nulle) :

Le pH_{PZC} correspond au pH auquel la surface du matériau est électriquement neutre. Cette mesure est essentielle pour anticiper le comportement électrostatique du matériau face à des polluants anioniques ou cationiques.

II.6.2 Caractérisation chimique de surface : dosage de Boehm

La mesure de Boehm nous permet de déterminer le nombre de groupes acides (carboxyliques, lactoniques, phénoliques) et basiques présents sur la surface du matériau. Cette donnée est essentielle pour analyser les interactions acido-basiques qui se produisent entre l'adsorbant et les contaminants.

Conclusion :

D'après cette revue de la littérature, nous pouvons conclure que l'utilisation de différents types de matériaux naturels issus de l'agriculture et de l'industrie. Représentent une alternative économe au charbon actif, souvent coûteux est un facteur déterminant.



Chapitre III : Pollution par colorant

CHAPITRE III : POLLUTION PAR COLORANT

III.1 Introduction :

La pollution de l'eau est définie comme toute modification des caractéristiques physiques, chimiques ou biologiques de l'eau, survenant directement ou indirectement, et rendant celle-ci impropre à ses usages prévus. Ces modifications sont souvent liées à diverses activités humaines, telles que l'industrie, qui est considérée comme l'une des principales sources de pollution de l'eau. Les usines déversent leurs eaux usées contaminées par de produits chimiques, de métaux lourds et de colorants industriels dans les plans d'eau. Ces substances sont souvent non biodégradables et très solubles dans l'eau, ce qui affecte négativement la vie des organismes vivants(Fadhloune et al., 2019; Mounia, 2019).

III.2 Notion de pollution de l'eau**III.2.1 Problématique globale :**

La pollution de l'eau a entraîné de graves problèmes environnementaux dans le monde, menaçant la biodiversité et même laissant planer de nombreux espoirs. Cet état de choses est principalement dû à l'exploitation artificielle des ressources en eau, qui se traduit principalement par une gestion instable et des comportements irresponsables.

III.2.2 Sources de pollution de l'eau :

Les sources de pollution sont diverses et nombreuses, et peuvent être classées en plusieurs grandes catégories.

III.2.2.1 Source urbaine :

La majeure partie des eaux usées urbaines d'origine résidentielle est produite dans les habitations, où les activités domestiques et les rejets humains génèrent environ 25 % de l'eau usée totale. Ces eaux peuvent aussi contenir des effluents provenant de sites industriels(Aboua et al., 2018).

III.2.2.2 Source industrielle :

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple :

La précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc. (Meinck et al., 1970).

Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...)

Ou physiques (Réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la Sidérurgie). Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, pouvant aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticide, radioactivité). La pollution peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les eaux qui peuvent aisément atteindre 1g/l (Atteia, 2015).

III.2.2.3 Source agricole :

La pollution agricole, principalement due aux engrais et pesticides répartis sur de vastes zones près des cours d'eau, est une préoccupation majeure (Atteia, 2015) . Ce type de contamination s'est accru avec l'avancée de l'industrialisation agricole. La concentration intensive des élevages entraîne une surabondance de déjections animales qui finissent par enrichir les rivières et les nappes phréatiques en composés azotés, ce qui favorise la pollution bactérienne. De plus, l'utilisation massive d'engrais chimiques (nitrates et phosphates) dégrade également la qualité des sous-sols vers lesquels ils sont transportés (Aboua et al., 2018)

III.2.2.4 Source naturelle :

Ce phénomène se produit avec toute substance en contact avec l'atmosphère, car celle-ci contient du dioxyde de carbone (CO_2). Lorsque le CO_2 se dissout dans l'eau, il forme de l'acide carbonique (H_2CO_3). Ainsi, il est évident que la présence de CO_2 dans l'atmosphère entraîne une acidification de l'eau au contact de celle-ci. Même avant l'apparition des pluies acides d'origine humaine, les précipitations naturelles étaient légèrement acides. Cela reste vrai dans des zones préservées, comme les forêts amazoniennes (Aboua et al., 2018).

III.2.2.5 Source microbiologique :

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des problèmes peuvent se produire en raison d'une désinfection insuffisante des tuyaux, conduisant à une eau de qualité microbiologique inférieure qui peut constituer un facteur de risque pour diverses affections, principalement liées au système digestif (Ercumen et al., 2014).

III.3 Définition des colorants :

Les colorants se distinguent par leurs propriétés singulières, notamment leur capacité à apporter de la couleur et à s'ancrer aux matériaux de support, comme les tissus. Pour garantir leur durabilité, les colorants industriels doivent posséder certaines caractéristiques essentielles, telles que la résistance à l'abrasion, la solidité des teintures face à la lumière, la résistance à l'oxydation chimique et la protection contre les microbes. Ces propriétés contribuent à accroître la stabilité des colorants organiques dans l'environnement tout en réduisant leur biodégradabilité (TELHAS, n.d.).

Tableau III-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante (Sara, 2022)

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azon (-N=N-)	Amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino -N (CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ OU =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, - SO ₃ H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I ⁻)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br ⁻)
Azoxy (-N=N OU -N - N-)	Chloro (Cl ⁻)

III.3.1 Impact des colorants sur l'environnement :

Les colorants présents dans l'eau contribuent aux problèmes de pollution associés à la multiplication d'une quantité significative d'eau usée chargée de résidus de colorants, qui seront responsables d'eutrophisation et de perturbations de la vie aquatique en conséquence. Il existe un risque potentiel de bioaccumulation qui pourrait nuire à l'homme par le biais de la chaîne alimentaire (Pagga & Brown, 1986).

III.3.1.1 Toxicité des colorants :

Les déchets des usines contenant des colorants nocifs sont parmi les polluants les plus dangereux qui menacent les rivières, car ils causent des dommages considérables aux animaux, aux plantes et aux micro-organismes vivant dans l'eau. Cela est dû à la composition complexe de ces colorants et à leur poids moléculaire élevé, ce qui les rend difficiles à décomposer et leur permet de persister longtemps dans l'environnement aquatique. Ces colorants provoquent de grandes perturbations dans les écosystèmes naturels, comme l'élimination de certaines espèces de poissons et de micro-organismes, et entravent la croissance des plantes aquatiques. De nombreuses études de recherche ont confirmé la toxicité de ces colorants sur les organismes aquatiques et les mammifères. Et plus dangereux encore, certaines teintures se transforment en substances plus toxiques et persistantes dans l'environnement aquatique lorsqu'elles sont soumises à une dégradation biologique ou photochimique (Sasaki et al., 2014).

III.4 Classification des colorants :

Les principes reposent sur la classification des pigments en fonction de leur composition chimique et des méthodes utilisées sur divers substrats.

III.4.1 colorants naturels :

Les pigments que nous utilisons proviennent principalement de sources végétales et sont obtenus à partir de plantes, d'arbres ou de lichens. Ils peuvent également être d'origine animale, ou des déchets d'insectes comme la cochenille ou le carmin, ou des mollusques comme le murex, tout comme les micro-organismes (Sehailia & Fatma, 2019).

III.4.2 colorants récalcitrants :

Les colorants persistants sont des polluants organiques microscopiques rejetés dans le milieu aquatique, notamment à la suite du rejet d'eaux usées industrielles non traitées, comme celles des industries du textile, du cuir et du papier. Ces colorants se caractérisent par leur structure moléculaire complexe, contenant souvent des cycles aromatiques et des liaisons azoïques, ce qui leur confère une grande stabilité chimique et thermique et les rend résistants aux processus de biodégradation conventionnels.

Cette structure complexe entrave la décomposition naturelle, ce qui constitue un défi pour les processus environnementaux endogènes. Il est donc nécessaire d'utiliser des technologies avancées pour les traiter, telles que l'adsorption, l'oxydation avancée ou l'utilisation de matériaux adsorbants respectueux de l'environnement à base de sources naturelles.

Plusieurs études ont démontré que les colorants azoïques figurent parmi les types les plus répandus, en raison de leur résistance à la dégradation en conditions aérobies. Leur décomposition nécessite des conditions réductrices ou un traitement spécifique (Robinson et al., 2001).

D'autres études révèlent également que le traitement biologique à lui seul est souvent insuffisant, ce qui souligne l'importance de combiner plusieurs technologies pour améliorer l'efficacité de l'élimination de ces colorants (Forgacs et al., 2004).

III.4.3 colorants synthétiques :

Les colorants synthétiques sont des molécules complexes qui peuvent être chargées négativement (anioniques) ou positivement (cationiques). Ils appartiennent à de nombreuses familles chimiques diverses.

III.4.3.1 Classification chimique :

L'arrangement des colorants en fonction de leur structure chimique dépend du type de groupement chromophore.

➤ *Colorants azoïques :*

Les couleurs azoïques se caractérisent par la présence d'un groupe chromophore azoïque ($N=N$) dans la molécule, qui est constitué de deux noyaux benzoïques. En outre, le nombre de chromophores azoïques dans la molécule permet de les classer en monozoïques, diazoïques et polyzoïques **la Figure III-1** montre (Djebbar & Chenini, n.d.).

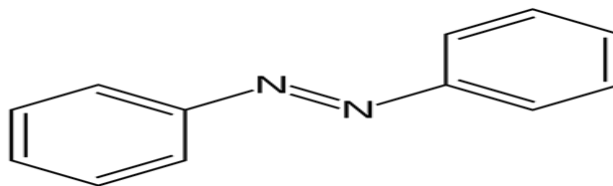


Figure III-1: Structure de colorant azoïque (Djebbar & Chenini, n.d.).

➤ **Colorants anthraquinoniques :**

Les pigments anthraquinoniques, comme la monter **le figureIII-2** représentent une classe de composés colorés d'une grande importance commerciale, se classant au deuxième rang après les pigments azoïques. Leur structure moléculaire, dérivée de l'anthracène, se caractérise par la présence d'un noyau quinonique, qui forme le chromophore. Ce noyau peut être remplacé par différents groupes fonctionnels, y compris les groupes hydroxyles ou aminés, conférant ainsi une large gamme de propriétés de teinture et de nuances colorées(Bouanimba & Zouaghi, 2014).

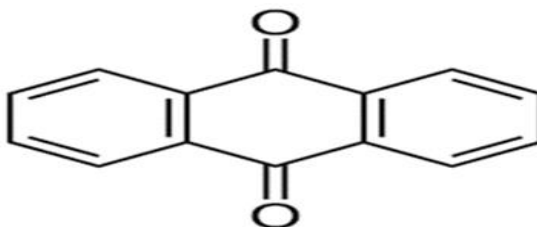


Figure III-2: Structure de colorant anthraquinonique (Bouanimba & Zouaghi, 2014).

➤ **Colorants basique ou Cationique :**

Les colorants basiques montré dans **la figure III-3** solubles dans l'eau sont des sels d'amines organiques, et se caractérisent par leur capacité à former des liaisons fortes entre les sites cationiques et anioniques des fibres. Cependant, beaucoup d'entre eux ont des effets négatifs et dangereux sur l'environnement. Ce type de colorants peut être utilisé sur certains types de polyamides et de polyester modifié(Olukanni et al., 2013; Pourbabae et al., 2013).

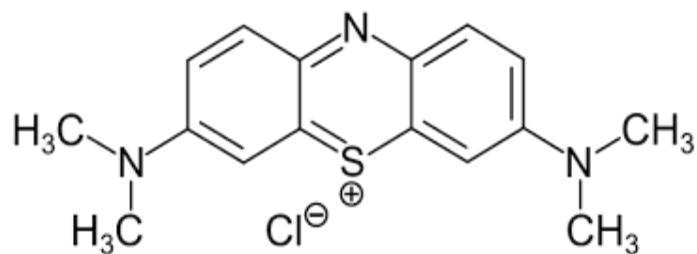


Figure III-3: colorant basique (Bleu de méthylène) (Olukanni et al., 2013).

➤ **Colorants acides ou Anioniques :**

Les colorants acides sont des matières colorantes qui se dissolvent facilement dans l'eau. Cette solubilité est due à la présence de groupes chimiques spécifiques, appelés sulfonates ou carboxylates, dans sa structure **montre de la figure III-4**.

Ils sont particulièrement utilisés pour teindre les fibres animales comme la laine et la soie, ainsi que certaines fibres synthétiques modifiées comme le nylon ou le polyamide. La teinture s'effectue dans un bain légèrement acide (Olukanni et al., 2013; Pourbabaee et al., 2013).

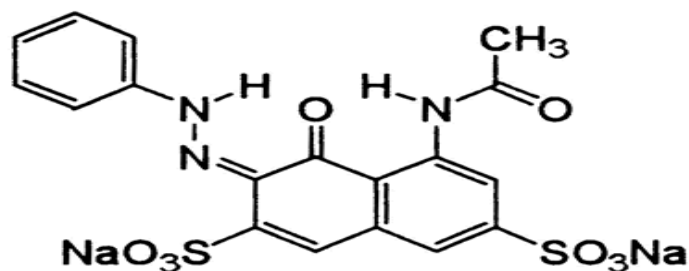


Figure III-4: colorant acide (C.I. Acid red) (Olukanni et al., 2013).

III.4.4 Colorants du vert de Malachite (VM) :

La malachite, ou N-méthyl Diamino triphénylméthane, est un colorant cationique de type triarylméthane, reconnu pour sa couleur verte et sa solubilité élevée dans l'eau. Sa structure chimique est illustrée ci-dessous (**figure III-5**). Ce colorant est couramment utilisé pour teindre divers matériaux tels que le cuir, le soja, le lin, la céramique, le coton et les fibres acryliques, ainsi que dans le domaine médical (Olukanni et al., 2013; Pourbabaee et al., 2013).

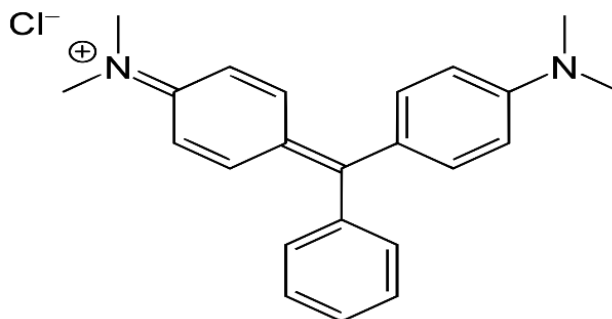


Figure III-5: Structure de colorant du vert de malachite (Olukanni et al., 2013).

III.5 Méthodes de traitement des colorants

III.5.1 Techniques physico-chimiques

III.5.1.1 *Coagulation – floculation* :

Ce processus physico-chimique permet de transformer des particules colloïdales ou des solides en suspension fine en floccs, qui sont des agrégats plus visibles et distincts, grâce à la floculation chimique. Cependant, cette méthode ne s'applique qu'aux colorants fortement solubles dans l'eau. Les colorants inorganiques, qui offrent les meilleurs résultats pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, oxydés et tachés, s'avèrent totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. De plus, cette méthode nécessite des investissements considérables en raison des grandes quantités de déchets générés et de la nécessité de les réutiliser ou de les régénérer, ce qui constitue un défi majeur (Olukanni et al., 2013).

III.5.1.2 *Filtration sur membrane* :

La filtration membranaire utilise une membrane semi-perméable dotée de pores de taille précise, permettant de retenir les polluants de plus grande taille. Cette méthode est couramment employée pour le drainage de l'eau de mer. Ce processus comprend plusieurs techniques, notamment la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration et l'osmose inverse. Pour le traitement des taches, la nano filtration est généralement privilégiée, la membrane agissant alors comme un filtre moléculaire.

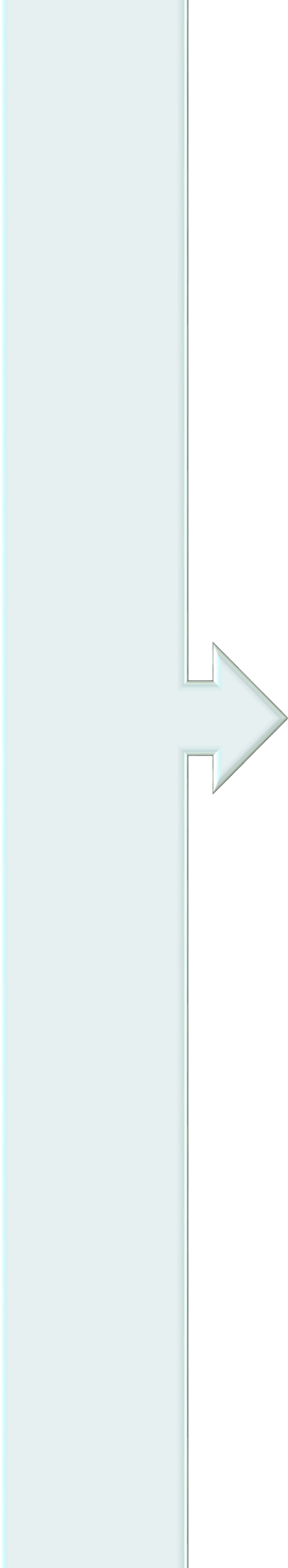
En revanche, pour les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou les boues, on utilise la microfiltration avec une membrane tamis (Minist et al., 2023).

III.5.1.3 Adsorption :

Ce processus implique le transfert du contaminant de son milieu d'origine ou de son état fluide (qu'il soit liquide ou gazeux) à la surface du matériau adsorbant (solide). Cependant, cette méthode reste très limitée dans sa capacité à éliminer tous les types de colorants. Ils ne sont efficaces que pour éliminer les colorants cationiques, les colorants fournis, les colorants dispersés, les colorants réactifs et les colorants de bain, même lors de l'utilisation de charbon actif, qui est considéré comme l'adsorbant le plus efficace. Pour expliquer les mécanismes de ce phénomène, plusieurs modèles théoriques ont été développés (Minist et al., 2023).

Conclusion :

Les colorants industriels représentent une source majeure de pollution aquatique, nécessitant des solutions innovantes pour une dépollution efficace, en raison de leur utilisation courante dans de nombreuses industries et de leurs impacts néfastes sur l'environnement et la santé humaine. Ces polluants se distinguent par leur composition complexe et leur résistance à la dégradation biologique, ce qui en fait des substances persistantes. Il est donc essentiel de développer des techniques de traitement efficaces et novatrices pour protéger les ressources en eau et préserver la santé humaine.



MATÉRIELLE ET MÉTHODE

IV.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les étapes de préparation de la biomasse pétiole que sa modification chimique (PT), en vue de son utilisation dans les expériences d'adsorption du méthyl orange (MO) dans différentes conditions.

IV.2 Matériel et produit :

Tableau IV-1: Matériel et produit chimique.

Matériel	Produite
Etuve	L'acide phosphorique H_3PO_4 ($M = 97.99g/mol$, $d=1.88$)
Electrode PH mètre	L'eau distillée
Pompe à vide	Méthyl orange (MO) ; $M=327.33g/mol$
Thermomètre	Hydroxyde de sodium NaOH ($40g/mol$; 0.01 et $0.02N$)
Chauffage à reflux	Acide chlorhydrique HCl ($36.46 g/mol$; 0.02 et $0.01N$; $P=37\%$; $d=1.19$)
Micro burette	Bicarbonate de sodium $NaHCO_3$ ($0.02N$; $84.01g/mol$)
Agitateur Chaker	Carbonate de sodium Na_2CO_3 ($0.02N$; $105.99g/mol$)
Plaque chauffante	Chlorure de sodium NaCl ($58.44g/mol$; $0.01N$)
	Indicateur phénophtaléine.
	Indicateur méthylorange.

IV.3 Risques liés à l'utilisation de produits :

Tableau IV-2: Risques des produits chimiques(<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>)

Produit chimique	Classification GHS	Risques potentiels pour la santé	Précautions recommandées
Acide phosphorique H_3PO_4	 H314 : Provoque des brûlures graves de la peau et des lésions oculaires graves	Corrosif pour la peau et les yeux, irritant des voies respiratoires	Porter des gants, lunettes de protection, et manipuler dans un espace bien ventilé
Acide chlorhydrique HCl	 H330 : Toxique par inhalation H314 : Corrosif pour la peau et les yeux	Brûlures graves, lésions pulmonaires, irritations intenses	Utiliser un masque, des lunettes, des gants et manipuler sous hotte ou en espace aéré
Hydroxyde de sodium NaOH	 H314 : Provoque des brûlures graves de la peau et des lésions oculaires graves	Très corrosif, peut causer des dommages permanents à la peau et aux yeux	Équipement de protection : gants résistants aux bases, lunettes, blouse
Carbonate de sodium Na_2CO_3	 H319 : Provoque une sévère irritation des yeux	Irritation cutanée et oculaire, dessèchement de la peau, toux si inhalé	Gants, lunettes de protection, éviter de générer de la poussière

IV.4 L'Appareillages :

La principale idée de fonctionnement du spectrophotomètre **UV-Visible** est basée sur la capacité des corps colorés à absorber une partie du rayonnement lumineux incident. Lorsque l'on fait passer un faisceau lumineux au travers d'une solution colorée, une fraction de la lumière est absorbée. La quantité absorbée est liée à la concentration du corps coloré dans la solution, en accord avec **la loi de Beer-Lambert**, qui est la théorie fondamentale de ce genre d'analyse spectrophotométrique (**Figure IV-1**).



Figure IV-1: spectrophotomètre UV-visible.

Relation :
$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = \epsilon LC \quad (10)$$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance, L : épaisseur de la cuve

A : absorbance ou densité optique, ϵ : Coefficient d'extinction.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : intensité du faisceau émergent et incident.

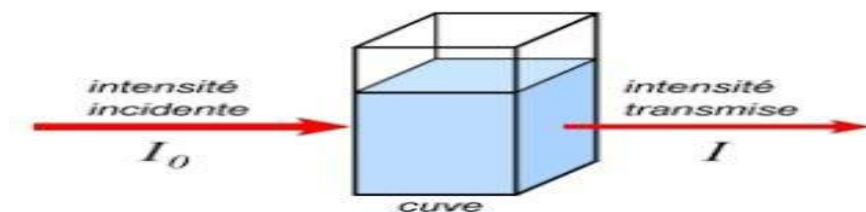


Figure IV- 2: Représentation schématique de l'absorbance par UV.

IV.5 Préparation des l'adsorbant (bio-adsorbant)

IV.5.1 Préparation de matière première(biomasse) :

Les biomasses utilisées, composées de résidus de dattier palmier (pétiole), ont été collectées à partir de sources naturelles locales. Ils ont ensuite été soumis à un certain nombre de processus de prétraitement avant les expériences d'adsorption.

- **Le lavage initial :** La biomasse a été lavée plusieurs fois avec de l'eau du robinet pour éliminer les saletés et les impuretés, puis rincée à l'eau distillée afin d'assurer sa pureté.
- **Le séchage :** Après le lavage, la biomasse est laissée à sécher à l'air libre, puis séchée dans un four à une température de 105 °C pendant 24 heures afin d'éliminer toute l'humidité.
- **Le broyage :** Après séchage, la biomasse est broyée pour produire des granulés de dimensions adaptées.
- **Le tamisage :** Le tamisage a été effectué à l'aide d'un tamis ≤ 1 mm afin de sélectionner la taille appropriée de l'échantillon.
- **Le lavage final :** Après la préparation initiale de la biomasse, celle-ci a été de nouveau lavée, d'abord à l'eau du robinet puis à l'eau distillée, en vue de la phase de modification chimique de la surface du matériau.

IV.5.2 Activation chimique :

Approximativement 10g de biomasse ont été pesés, puis 30g d'acide phosphorique H_3PO_4 ont été ajoutés. Le mélange a été laissé à imprégner au bout de 48 h avec pour objectif de permettre une bonne interaction entre l'acide et la biomasse. Une fois cette période écoulée, une petite quantité d'eau distillée a été ajoutée au mélange, qui a ensuite été mis dans un appareil de chauffage à reflux (2h ; $100^{\circ}C$) pour effectuer le traitement thermique (Zhang et al., 2014).

À la fin du chauffage, l'échantillon a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée chaude jusqu'à atteindre un pH neutre ($pH = 7$), afin d'éliminer les résidus d'acide. Ensuite, l'échantillon a été filtré à l'aide d'une pompe à vide (Zhang et al., 2014).

Enfin, l'échantillon a été séché dans un four à $105^{\circ}C$ pendant 24h pour assurer l'élimination complète de l'humidité (Zhang et al., 2014).

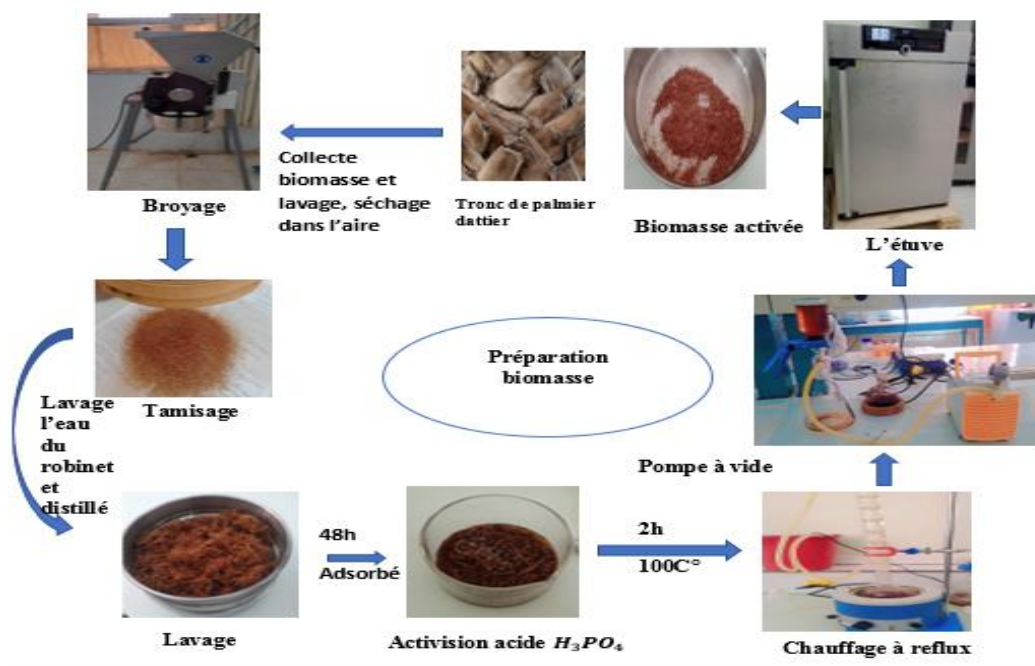


Figure IV-3 : protocole préparation biomatériaux pétiole.

IV.6 Caractérisations chimiques

IV.6.1 Méthode dosage de Boehm :

Cette méthode est destinée à identifier les groupes fonctionnels acides et basiques de la surface du matériau adsorbant. Elle se base sur des réactions de neutralisation, dans lesquelles on suppose que l'hydroxyde de sodium (NaOH) neutralise les groupes carboxyliques, lactoniques et phénoliques ; que le carbonate de sodium (Na_2CO_3) neutralise les groupes carboxyliques et lactoniques ; tandis que le bicarbonate de sodium (NaHCO_3) ne neutralise que les groupes carboxyliques. La quantité des sites basiques est, elle, déterminée à partir de la quantité d'acide chlorhydrique (HCl) qui a réagi sur la surface de la biomasse (Boehm et al., 1964).

Dans cette expérience, des solutions de NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH et HCl ont été préparées à une concentration de 0,02 N et à un volume de 25 ml chacune. À chaque solution, 0,1 g de biomasse traitée (PT) ont été ajoutés, et les mélanges ont été agités sur un agitateur magnétique à une vitesse de 200 tr/ min pendant 24 h afin d'assurer un contact maximal entre la biomasse et les solutions. Les solutions ont ensuite été filtrées, et un volume de 5 ml de chaque solution a été prélevé pour être titré. Les solutions basiques ont été titrées en utilisant une solution d'HCl, tandis que la solution acide a été titrée en utilisant une solution de NaOH, toutes deux à une concentration de 0,01 N. Les indicateurs colorés utilisés pour déterminer le point d'équivalence étaient le méthyle orange et phénolphthaléine.

IV.6.2 Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PZC}) :

Détermination de la charge de surface du matériau bio-sorbant (PT) en fonction du pH du milieu Une solution de chlorure de sodium (NaCl) à une concentration de 0,01N a été préparée, puis distribuée dans des flacons en verre de 50 ml chacun. Le pH de chaque solution a été ajusté dans une plage de 2 à 12 à l'aide de solutions de HCl et de NaOH à 0,01 N. Ensuite, une masse de 0,1 g de biomatériau modifié a été ajoutée à chaque flacon. Le mélange a été agité à une vitesse de 200 tr/min pendant 24 h. Après cette période de contact, les solutions ont été filtrées et le pH final de chaque solution a été mesuré. La différence entre les valeurs de pH initial et final permet de tracer une courbe décrivant le comportement de la charge de surface du matériau biosorbant en fonction du pH du milieu (Perrard et al., 2006).

IV.7 Préparation d'une solution adsorbat (colorant) :

IV.7.1 Colorant utilisée

Le méthylorange (MO) est un colorant anionique acide de la série des ami azobenzènes, comme indiqué dans **la figure IV-2**. il constitue un composé connu sous le nom d'hélianthine employé à large échelle comme indicateur coloré dans les réactions chimiques. Ses caractéristiques physico-chimiques sont indiquées à **la Tableau IV-3**, et ses dissolutions ont été préparées en utilisant eau distillée (Melouki et al., 2020).

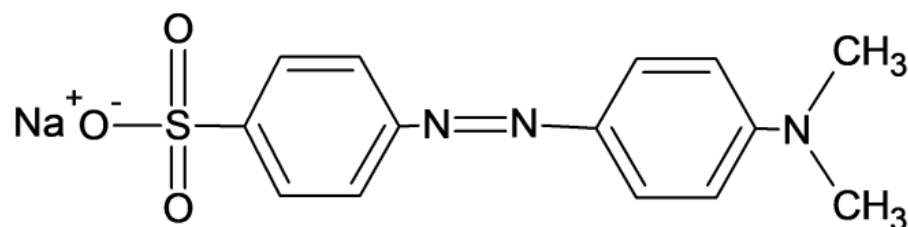


Figure IV- 4 : formule méthyle orange (Melouki et al., 2020).

Tableau IV-3: caractérisation physico-chimique MO (Melouki et al., 2020).

Paramètre	Méthylorange
Noms chimiques	Acide 4-, benzène sulfonique (forme acide) 4-, benzène sulfonate de sodium (sel de sodium)
Nombre de CAS	547-58-0
Indice de couleur (CI)	CI Acid Orange 52
Formule chimique	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ O ₃ SNa
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	327,33
$\lambda_{\max}$ (nm)	463
<i>Pka</i>	3,30
Solubilité dans l'eau à 20 °C (g·L ⁻¹)	5,20
Taille moléculaire (Å ³)	14,38 × 6,56 × 4,04

IV.7.2 Préparation des solution MO :

Une solution de méthyle orange a été réalisée avec une concentration de 1000 mg/l en dissolvant 0,1 g de la substance dans 100 ml d'eau distillée. Cette solution a ensuite été diluée pour obtenir différentes concentrations souhaitées.

IV.7.3 Courbe d'étalonnage du MO et détermination λ_{max} :

Une analyse spectrophotométrique a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible comme indiqué sur la figure IV-1. Afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption du colorant méthyl orange. À cette fin, une série de solutions diluées de différentes concentrations (5, 10, 20, 30, 40, 50 mg/L) a été préparée dans un volume constant de 10 ml. Les solutions ont été placées dans des tubes à essai, puis l'absorbance a été lue dans la plage de 400 à 800 nm. Les résultats du balayage spectral ont montré que le maximum d'absorption est observé à une longueur d'onde de 464 nm, ce qui constitue la valeur optimale pour le suivi des expériences d'adsorption ultérieures.

IV.8 Expériences d'adsorption méthyle orang (MO)

IV.8.1 Etude de l'isotherme et de la cinétique d'adsorption

IV.8.1.1 Cinétique d'adsorption :

L'effet du temps sur différentes concentrations initiales de méthyl orange a été étudié afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption ainsi que la capacité d'adsorption correspondante, en suivant le protocole ci-dessous :

Des volumes de 10 ml de solutions de méthyl orange ont été préparés avec des concentrations initiales de 20, 40 et 60 mg/L. À chaque solution, 0,01 g de biomasse ont été ajoutés, puis les mélanges ont été agités sous contact à l'aide d'un agitateur réglé à une vitesse constante de 200 tr/min, à température ambiante. L'agitation a été maintenue pendant 90 min.

IV.8.1.2 L'isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption du colorant Méthyl Orange a été étudiée à l'aide d'une série de concentrations allant de 10 à 600 mg/L (10, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 300, 420, 540 et 600 mg/L). Pour chaque concentration, 10 ml de solution ont été introduits dans des fioles en verre de volume constant. Une quantité fixe de biomasse modifiée, équivalente à 0,01 g, a été ajoutée à chaque échantillon. Les mélanges ont été soumis à une agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique, à une vitesse constante de 200 tours par minute, pendant une durée de 30 min, afin d'assurer l'équilibre d'adsorption.

IV.8.2 Etude des facteurs affectant l'adsorption

IV.8.2.1 Effet du pH :

L'effet du pH sur l'adsorption a été étudié dans des milieux ayant des niveaux de pH différents (4, 6, 8, 10, 12) dans une série de flacons en verre de volume égal de 50 ml. Le pH de la solution de l'orange de méthyle, à une concentration de 60 mg/l, a été ajusté à l'aide de NaOH et HCl (0,1 N), avec l'ajout de 0,1 g de biomasse modifiée (le matériau adsorbant). Le mélange a été agité à 200 tr/min pendant 30 min.

IV.8.2.2 Effet de la température :

L'impact de la température sur la capacité d'adsorption a été examiné. Pour cela, 50 ml d'une solution de méthyl orange à une concentration de 60 mg/l ont été mélangés avec 0,1 g de biomasse, en agitant pendant 30 minutes à des températures de 25 °C, 35 °C et 45 °C.



RÉSULTAT ET DISCUSSION

V.1 Introduction :

Cette section présente les résultats des expériences d'adsorption du colorant méthyl orange (MO) sur le matériau adsorbant synthétisé à partir pétiole traité (PT), en étudiant le comportement d'adsorption dans diverses conditions de fonctionnement. Une caractérisation de la surface du matériau a également été réalisée afin d'en clarifier les performances. Les conditions optimales dans lesquelles la biomasse est capable d'atteindre une performance maximale de l'élimination du polluant ont été étudiées.

V.2 courbe d'étalonnage :

Après avoir effectué les essais standards de solutions de couleur à l'aide d'un spectrophotomètre **UV-Visible** à une longueur d'onde de **464 nm**, les résultats obtenus sont illustrés dans le **tableau V-1**, affichant les valeurs d'absorbance des solutions diluées. Ces données ont été utilisées pour tracer la courbe d'étalonnage illustrée à **la figure V-1**.

Tableau V-1: résultats l'absorption les solution diluées MO.

C(mg/l)	5	10	20	30	40	50
A	0,308	0,553	1,172	2	2,7	3,3

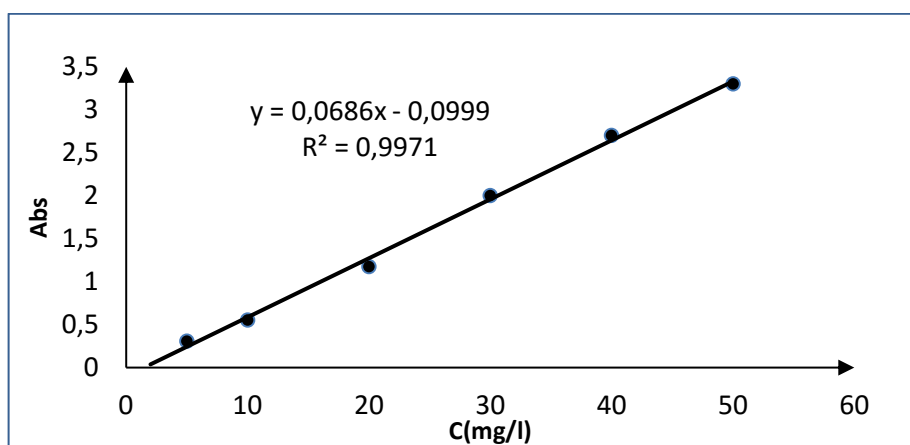


Figure V-1 : courbe d'étalonnage de méthylorange.

Le graphique dessiné présente une relation linéaire entre l'absorbance (A) et la concentration de colorant méthylorange (C), représentée par l'équation : $A = 0,0686 \cdot C - b$, avec un bon coefficient de corrélation linéaire ($R^2 = 0,9971$), indiquant une bonne adéquation des données expérimentales au modèle linéaire. Cette équation est également utilisée pour déterminer les concentrations de solutions inconnues dans les expériences d'adsorption.

V.3 Caractérisation de biomasse

V.3.1 Dosage de Boehm : détermination de fonctions de surface :

Tableau V-2 présente les résultats de l'analyse des groupes fonctionnels à la surface du matériau adsorbant. Il y a une prédominance très claire des groupes acides, dont la concentration totale est de 3,35 mmol/l, largement attribuable à la forte proportion des groupes lactoniques (2,00 meq/g). La concentration des groupes basiques est, quant à elle, de 1,50 mmol/l. Ces résultats indiquent que la surface du matériau adsorbant est de nature polaire et acide, ce qui favorise l'adsorption des polluants, notamment dans des conditions de pH appropriées.

Tableau V-2: les Résultats de l'analyse des groupes fonctionnels sont présents à la surface du biomatériau.

CA	Groupements (mmol/l)				
	Acides				Basique
G. F	Carboxyliques	Lactones	Phénoliques	Total	Total
Surface PT	0,25	2,00	1,10	3,35	1,5

V.3.2 Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PZC}) :

D'après la courbe (figureV-2) obtenue, le point de charge nulle (pH_{PZC}) du matériau est à environ 6,2, ce qui indique que la surface de la biomasse est principalement chargée positivement à $pH < 6,2$ et négativement à $pH > 6,2$. Ce comportement influence de manière significative le mécanisme d'adsorption, en particulier avec les colorants anioniques comme l'orange méthylique, dans lequel le pH acide (inférieur au pH_{PZC}) favorise l'interaction électrostatique attrayante.

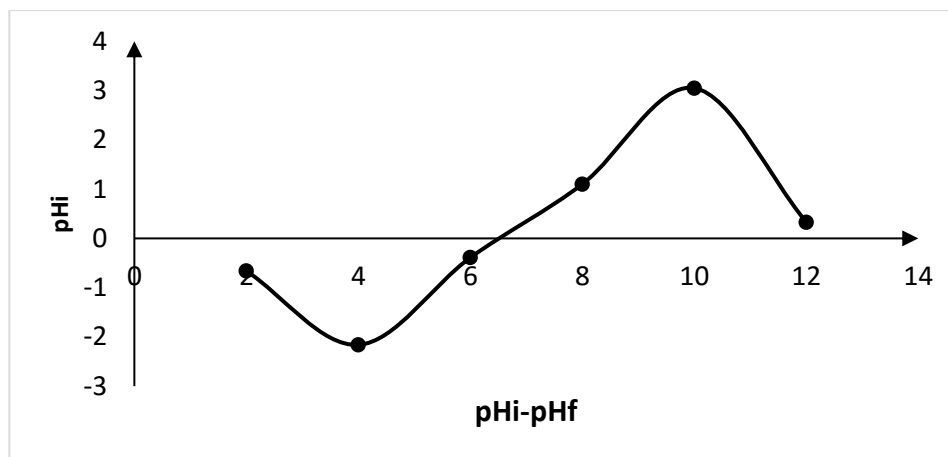


Figure V-2: courbe pH_{PZC} ($m=100\text{mg}$, $V=25\text{ml}$, $vag=200\text{tr/min}$, $t=24\text{h}$).

V.4 Modélisation Cinétique d'adsorption :

La figure V-3 représente le comportement du matériau adsorbant vis-à-vis de Méthyl Orange à différentes concentrations initiales. L'équilibre est atteint en 30 minutes, ce qui suggère une adsorption rapide et une bonne efficacité d'élimination du colorant. Sur la base de Ces résultats, des modèles cinétiques (PPO et PSO) ont été appliqués pour étudier le mécanisme d'adsorption, comme le montrent les figures V-4 et V-5.

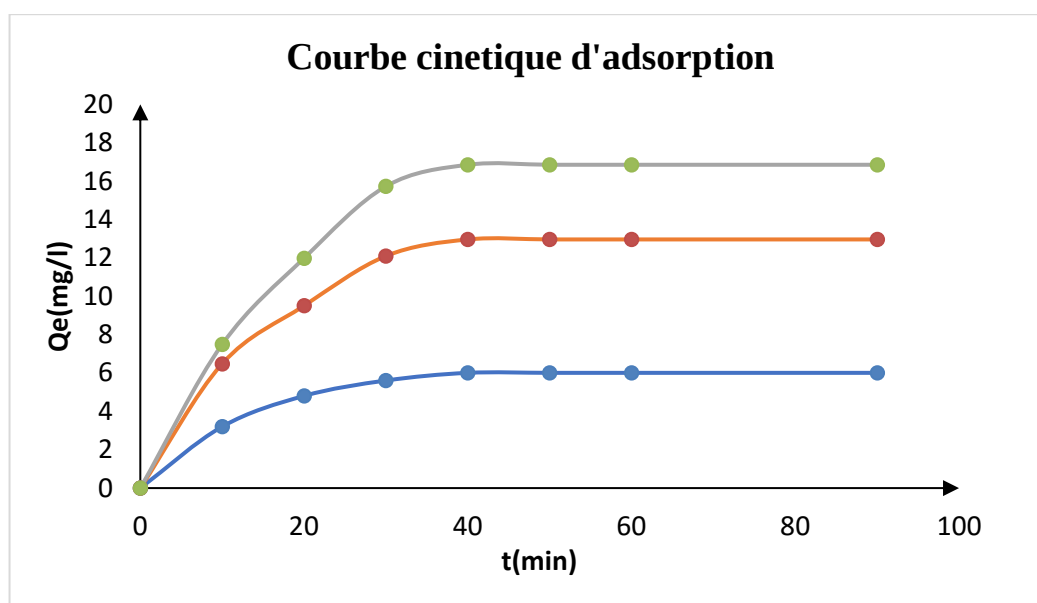


Figure V- 3: courbe cinétique d'adsorption ($V=10\text{ml}$, $m=10\text{mg}$, $t=90\text{min}$, $vag=200\text{tr/min}$).

V.4.1 Modèle pseudo premier ordre (PPO) :

La **figure V-4** illustre la relation entre $\ln(Q_e - Q_t)$ et le temps t équation dans **Tableau V-3**. Les données montrent une bonne concordance avec le modèle du pseudo-premier ordre, comme en témoignent les coefficients de corrélation (R^2) obtenus pour les différentes concentrations : 0,9458, 0,9614 et 0,9927, avec la valeur la plus élevée observée à 20 mg/L.

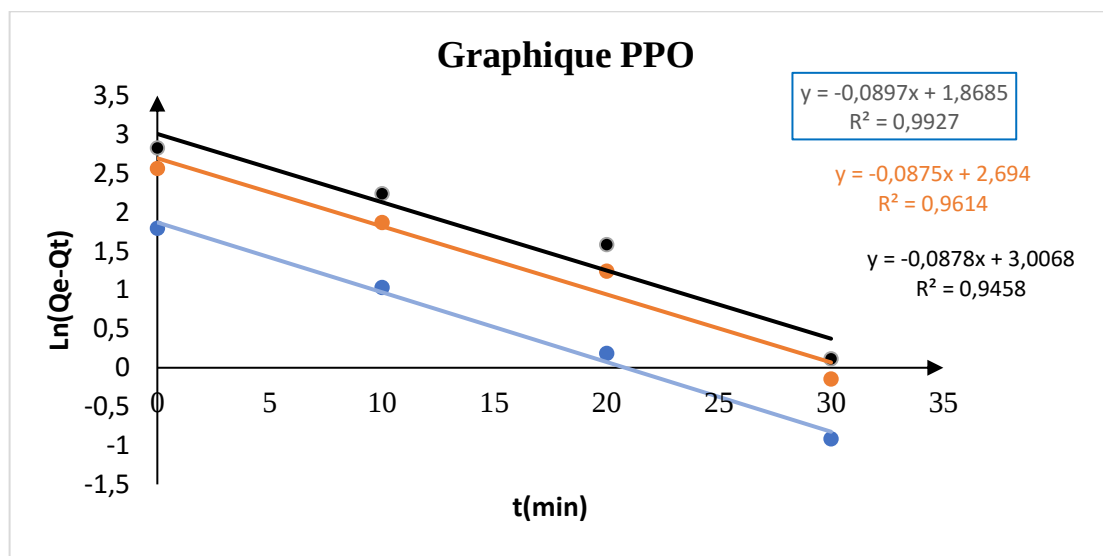


Figure V-4: courbe modèle pseudo primaire ordre.

V.4.2 Modèle pseudo second ordre (PSO) :

La **figure V-5** montre la relation entre t/Q_t et t équation dans **Tableau V-3**, donnant des droites linéaires avec des coefficients de corrélation R^2 très élevés, supérieurs à 0,98 pour toutes les concentrations, atteignant 0,9922 à 20 mg/L.

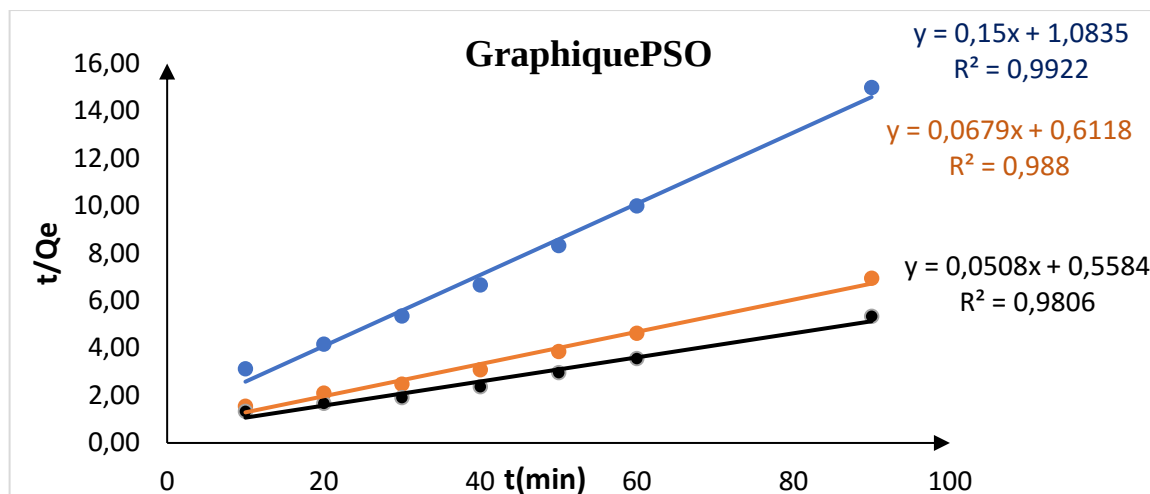


Figure V- 5: courbe modèle pseudo second order.

Tableau V-4: paramètre modalisation cinétique d'adsorption.

Modèle cinétique	Relation linéaire	Équation	Valeur constant	C(mg/l)		
				20	40	60
PPO	$\ln(Q_e Q_t) = \ln Q_e - K_1 * t_1$	$Y_{20} = -0,0897t + 1,8685$ $Y_{40} = -0,0875t + 2,694$ $Y_{60} = -0,0878t + 3,0068$	$Q_e, \text{ex (mg/g)}$	6,01	12 ,96	16 ,85
			R^2	0,9927	0,9614	0,9458
			Q_e, cal	6.48	14.79	20.22
			K_1	0,0897	0,0875	0,0878
PSO	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} * t + \frac{1}{K_2 * Q_e^2}$	$Y_{20} = 0,15t + 1,0835$ $Y_{40} = 0,0679t + 0,6118$ $Y_{60} = 0,0508t + 0,5584$	R^2	0,9922	0,988	0,9806
			Q_e, cal	6,67	14,73	19,69
			K_2	0,02	0,007	0,005

A partir des courbes d'adsorption illustrées aux **figures V-4 et V-5**, et sur la base des paramètres cinétiques du modèle fournis dans le **tableau V-3**, on peut voir que les valeurs théoriques de **Q_e** calculées en utilisant le modèle pseudo second ordre sont plus proches des valeurs expérimentales, par rapport à ceux calculés par le modèle de pseudo premier ordre. En outre, la forte corrélation de **R²** et proche de 1 montre que ce modèle est bien adapté.

Bien que le modèle de pseudo premier ordre ait une constante de taux d'adsorption **K₁** plus élevée, le facteur décisif pour choisir le modèle le plus approprié est le coefficient de corrélation, car il reflète l'accord entre les résultats calculés et les données expérimentales.

Ainsi, le modèle de pseudo-second ordre est plus approprié pour décrire le mécanisme d'adsorption en question, indiquant un type chimique d'adsorption.

V.5 Isotherme d'adsorption colore MO :

La **figure V-6** illustre la relation entre **Q_e** et **C_e** pour l'étude des isothermes d'adsorption du matériau adsorbant. Sur la base de ces résultats, les modèles de Langmuir et de Freundlich ont été appliqués, comme représenté dans les **figures V-7 et V-8**. Un résumé des paramètres des isothermes est présenté dans le **tableau V-4**.

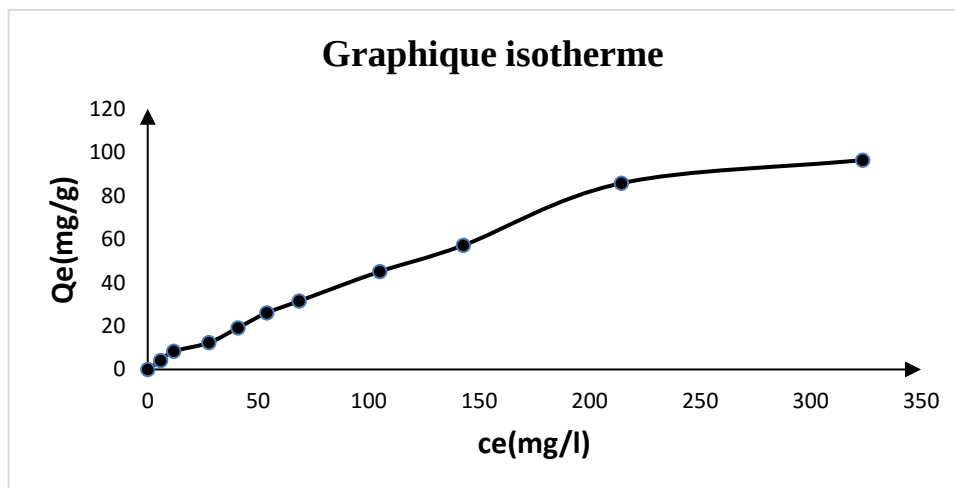


Figure V-6: courbe isotherme d'adsorption du MO (m=10mg, V=10 ml, t_{eq}=30min, v_{ag}=200tr /min).

V.5.1 Modélisation de Langmuir :

En se basant sur l'équation dans **Tableau V-4**, la relation linéaire entre $1/Q_e$ et $1/C_e$ a été tracée, comme illustré dans la **figure V-7**.

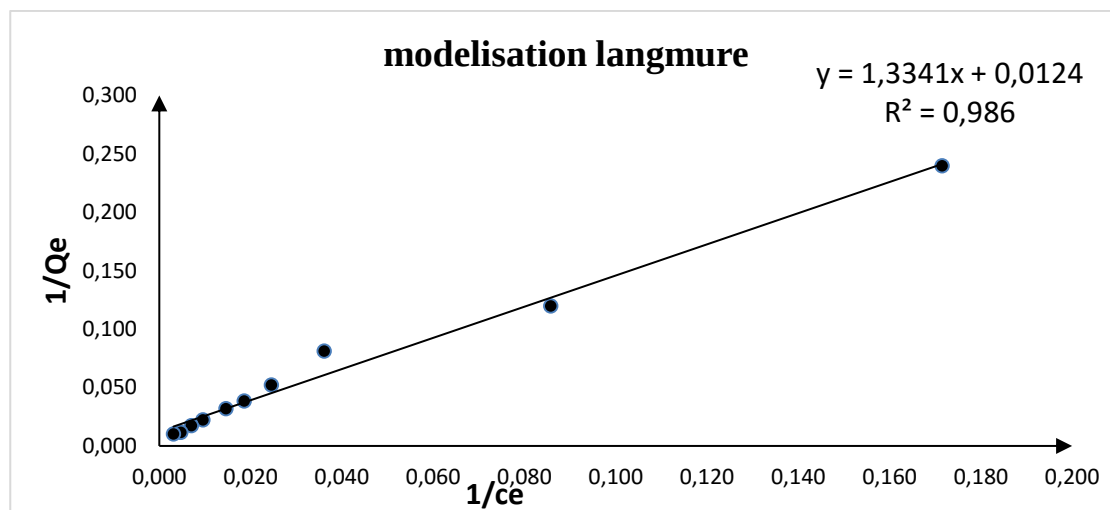


Figure V-7: courbe modalisation Langmuir.

V.5.2 Modélisation Freundlich :

En se basant sur l'équation dans **Tableau V-4**, la relation linéaire entre $\ln Q_e$ et $\ln C_e$ a été tracée, comme illustré dans la **figure V-8**.

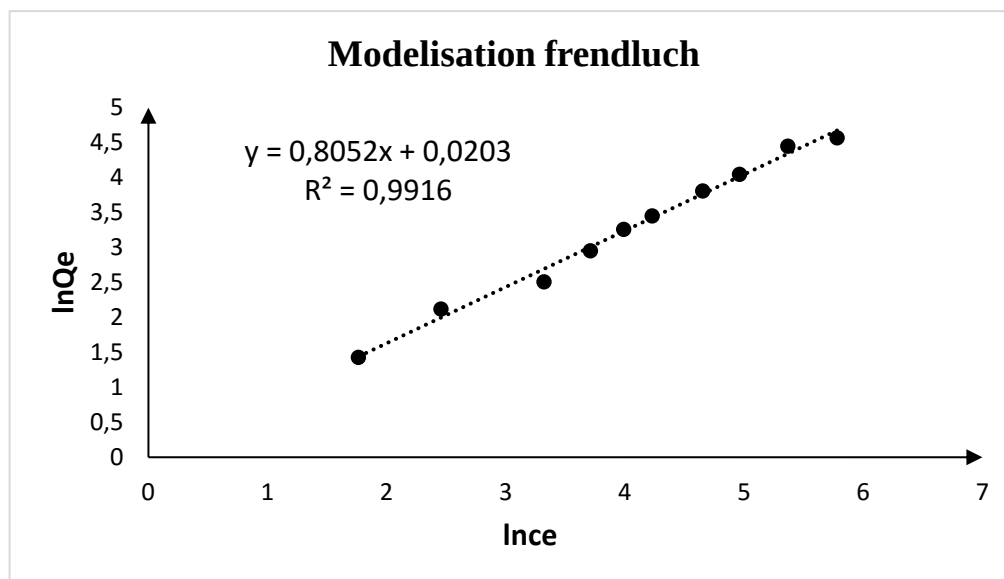


Figure V- 8: courbe modélisation Freundlich.

Tableau V- 4 : paramètre modélisation isotherme d'adsorption.

Isotherme	Modèle Langmuir			Modèle Freundlich		
Relation linéaire	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_1 Q_m} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_e}$			$\ln C_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_f$		
Équation	Y = 1,3341x + 0,0124			Y = 0,8052x + 0,0203		
Valeur constant	Qm (mg/g)	K _L	R ²	K _f	N	R ²
	80.64	0.009	0,986	1.02	1.24	0,9916

Les valeurs du **tableau V-4** démontrent que le coefficient de détermination R² du modèle Freundlich (0,9916) est légèrement supérieur à celui du modèle Langmuir (0,986), indiquant ainsi une meilleure cohérence des données expérimentales avec le modèle Freundlich. Il implique que l'adsorption se déroule sur une surface hétérogène selon des mécanismes multicouches. En outre, les hauteurs de valeurs de Q_m = 80,64 mg/g et K_f = 1,02 vu comme exprimant bonne capacité d'adsorption du biosorbant mettent en évidence son efficacité dans l'élimination du colorant méthyl orange. En outre, la valeur de N = 1,24 se situant entre 1 et 10, c'est-à-dire favorable selon le modèle de Freundlich.

V.6 Les facteurs d'adsorption colorant MO

V.6.1 Effet du pH :

La **figure V-9** montre que l'adsorption du MO par le biomatériau examiné est optimale à pH = 4. Cela peut être expliqué par le fait que la surface est positive à pH < pH_{PZC} = 6,2, ce qui favorise l'attraction entre la surface du matériau et la charge négative du colorant. À mesure que le pH augmente, Q_e diminue progressivement en raison de la répulsion électrostatique entre la surface chargée négativement de l'adsorbant et le colorant à pH > pH_{PZC} (Kragović et al., 2019)

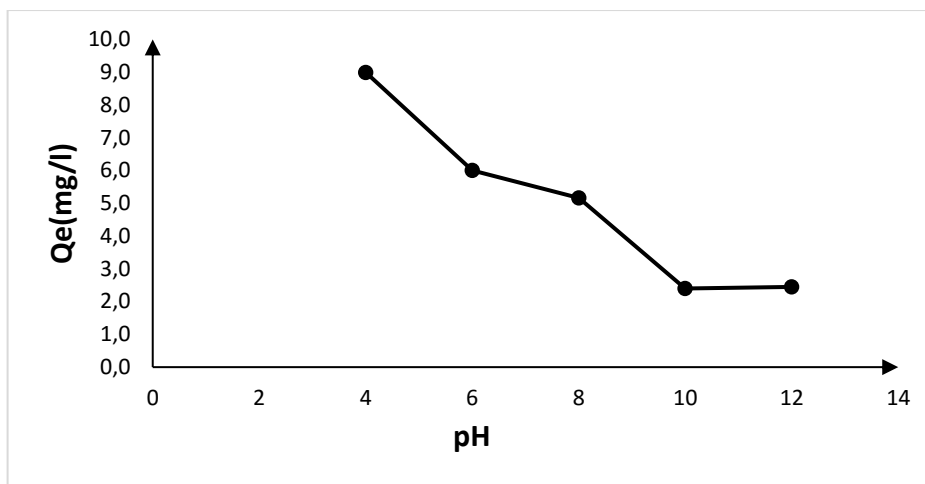


Figure V-9: courbe effet de pH ($V=50\text{ml}$, $t_{eq}=30\text{min}$, $m=10\text{mg}$, $v_{ag}=200\text{tr/min}$).

V.6.2 Effet de la température (étude thermodynamique) :

Les résultats expérimentaux ont été mis en correspondance à l'utilisation de l'équation de Van 't Hoff pour estimer les paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° . Le graphique obtenu dans la **figure V-10** affiche une Corrélation linéaire ayant un bon facteur de détermination ($R^2 = 0,9986$), illustrant un bon ajustement vers le modèle.

Tableau V-5 indique les valeurs des paramètres thermodynamiques. La valeur de la standard enthalpie de réaction (ΔH°) a été évaluée à $46403,8 \text{ J/mol}$, ce qui laisse entendre que le processus d'adsorption est endothermique ($\Delta H > 0$). La valeur de l'entropie standard (ΔS°) est évaluée à 157 J/mol. K et laisse supposer un accroissement du désordre à la surface du matériau adsorbant. Les négativités des Gibbs free Energy (ΔG°) pour toutes les températures étudiées (298, 308 et 318 K) étayent l'affirmation que l'adsorption soit spontanée, qui constitue une tendance plus accentuée aux températures élevées.

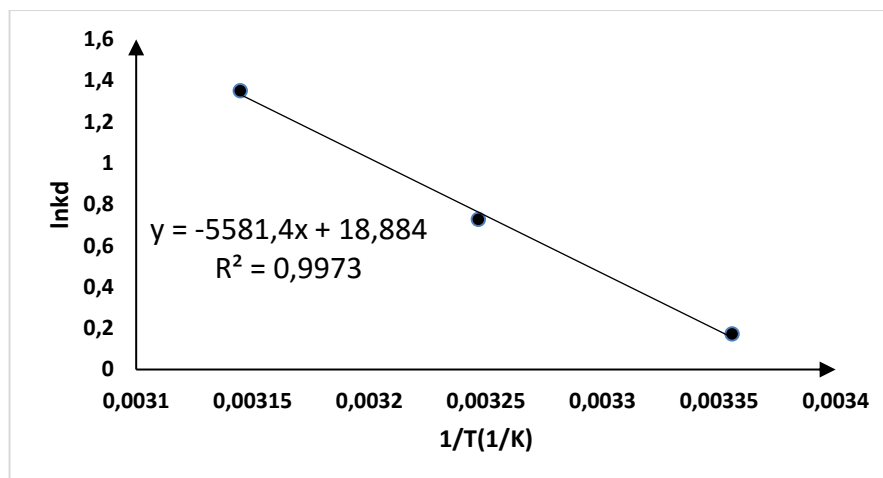


Figure V- 10 : courbe effet température (V=50ml, m=10mg, téq=30min, T=25,35 et 45C°).

Tableau V-5: paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant Méo.

ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol. K)	R^2	ΔG° (J/mol)		
			298 K	308 K	318K
46403,8	157	0.9973	-382,71	-1952,73	-3522,74

Conclusion :

Les résultats obtenus démontrent l'efficacité du pétiole traité (PT) en tant que matériau adsorbant dans l'élimination de l'orange méthylique et son potentiel d'utilisation dans les procédés de traitement de l'eau. Les conditions de travail optimales obtenues sont cruciales pour améliorer les performances d'adsorption.



CONCLUSION

GÉNÉRALE

Conclusion Générale :

Dans le cadre de l'étude, nous avons souligné l'efficacité d'un biosourcé matériau adsorbant, préparé à base de déchets locaux agricoles (PT), dans la désorption d'un polluant organique majeur, le méthyl orange, des solutions aqueuses, en appliquant la méthode d'adsorption en mode discontinu. Les analyses de la caractérisation chimique et sur ficelle de la matière modifiée ont montré une densité élevée de sites actifs, tels que des groupes fonctionnels acides, comme le signale l'analyse de Boehm, avec dominance des fonctions acides (3,5 mmol/l) sur les fonctions basiques (1,5 mmol/l) et un point de charge nulle à pH =6,2. Les conditions sont optimales en environnement acide, avec un court temps d'équilibre de 30 min.

L'étude cinétique a révélé une bonne adéquation du modèle de pseudo-second ordre, $R^2 = 0,9922$, ce qui suggère que l'adsorption est un facteur de domination des interactions chimiques. En outre, l'étude des isothermes a montré que le processus d'adsorption peut être décrit sur la base du modèle de Freundlich ($R^2=0.9916$) qui stipule une adsorption multicouche sur une surface hétérogène.

En toute logique, à l'aide de ces résultats, il est raisonnable d'affirmer que le matériau adsorbant proposer est une alternative futuriste, écologique et économique pouvant être développée à l'avenir pour la dépollution réelle des eaux industrielles polluées par des colorants ou d'autres polluants organiques, en faveur de la protection des ressources hydriques et de la santé publique.



RÉFÉRENCES

1. Aboua, K. N., Soro, D. B., Diarra, M., DIBI, K., N'GUETTIA, K. R., & TRAORE, K. S. (2018). Étude de l'adsorption du colorant orange de méthyle sur charbons actifs en milieu aqueux: influence de la concentration de l'agent chimique d'activation. *Afrique Science*, 14(6), 322–331.
2. Al Arni, S., Elwaheidi, M., Converti, A., Benaissa, M., Salih, A. A. M., Ghareba, S., & Abbas, N. (2023). Application of Date Palm Surface Fiber as an Efficient Biosorbent for Wastewater Treatment. *ChemBioEng Reviews*, 10(1), 55–64. <https://doi.org/10.1002/cben.202200008>
3. Atteia, O. (2015). Chimie et pollutions des eaux souterraines. Tec & doc.
4. Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 97(1–3), 219–243.
5. Baccar, R., Blánquez, P., Bouzid, J., Feki, M., Attiya, H., & Sarrà, M. (2013). Modeling of adsorption isotherms and kinetics of a tannery dye onto an activated carbon prepared from an agricultural by-product. *Fuel Processing Technology*, 106, 408–415.
6. Belaid Ouahiba. (2017). UTILISATION D'UN CHARBON ACTIF PREPARE A PARTIR DES NOYAUX DE DATTES LOCALES DANS L'EPURATION DES EAUX USEES URBAINES. INFLUENCE DE LA VARIETE DE DATTES. In THÈSE DOCTORAT , UNIVERSITE KASDI MERBAH – OUARGLA.
7. BENHAMED, M. I. (2015). AMELIORATION PAR AJOUT D'UN METAL DE TRANSITION DE LA REGENERATION IN SITU D'UN CHARBON ACTIF PAR OXYDATION CATALYTIQUE. DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE.
8. Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review. *Chemical Engineering Journal*, 157(2–3), 277–296. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007>
9. Boehm, H., Diehl, E., Heck, W., & Sappok, R. (1964). Surface oxides of carbon. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 3(10), 669–677.
10. Bouaifel, F. B., & Bezzi, N. (2022). Chimie des surfaces et catalyse: Cours et exercices corrigés. Editions Ellipses.
11. Bouanimba, N., & Zouaghi, R. (2014). Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂.
12. Brenner, H. (2013). Adsorption Calculations and Modelling. Elsevier.
13. Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., & Morin-Crini, N. (2019). Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 195–213.
14. Deng, Z., Deng, Q., Wang, L., Xiang, P., Lin, J., Murugadoss, V., & Song, G. (2021). Modifying coconut shell activated carbon for improved purification of benzene from volatile organic waste gas. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 4(3), 751–760.
15. Djebbar, K., & Chenini, H. (n.d.). Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique «Orange G» en milieu aqueux homogène et hétérogène.
16. Ercumen, A., Gruber, J. S., & Colford Jr, J. M. (2014). Water distribution system deficiencies and gastrointestinal illness: a systematic review and meta-analysis. *Environmental Health Perspectives*, 122(7), 651–660.
17. Ettlili, N. (2008). Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion. Institut National Polytechnique de Lorraine.
18. Fadhoulne, A., Cheurfa, H. M., & Kiamouche, S. (2019). Elimination de la rhodamine b par photocatalyse en phase aqueuse, Mémoire Master, UNIVERSITÉ SALAH BOUBNIDER, CONSTANTINE 03.

19. Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10.
20. Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2011). Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: Application for methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 338–341.
21. Forgacs, E., Cserhádi, T., & Oros, G. (2004). ENVIRONMENT Removal of synthetic dyes from wastewaters : a review. 30, 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>
22. GHEZZAR, M. M. R. (2022). Utilisation des Matériaux Synthétisés à base de la Biomasse Marine dans L'adsorption des Métaux Lourds. UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM.
23. Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755–765.
24. Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V., & Lofrano, G. (2012). Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process. *Emerging Compounds Removal from Wastewater: Natural and Solar Based Treatments*, 15–37.
25. Guilloso, R. (2021). Élimination des micropolluants organiques dans les eaux résiduaires urbaines par adsorption sur charbon actif : compréhension des processus et implications opérationnelles Ronan Guilloso To cite this version : HAL Id : tel-03474290 Elimination des micro.
26. Ioannidou, O., & Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9), 1966–2005.
27. Jacob-Lopes, E., Zepka, L. Q., & Dias, R. R. (2024). From Biomass to Biobased Products. *BoD—Books on Demand*.
28. Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4676–4697.
29. Kragović, M., Stojmenović, M., Petrović, J., Lored, J., Pašalić, S., Nedeljković, A., & Ristić, I. (2019). Influence of Alginate Encapsulation on Point of Zero Charge (pH pzc) and Thermodynamic Properties of the Natural and Fe(III)-Modified Zeolite. *Procedia Manufacturing*, 32, 286–293. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.02.216>
30. Králik, M. (2014). Adsorption, chemisorption, and catalysis. In *Chemical Papers* (Vol. 68, Issue 12). Springer.
31. Leyva-Ramos, R., Ocampo-Perez, R., & Mendoza-Barron, J. (2012). External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth. *Chemical Engineering Journal*, 183, 141–151.
32. Meinck, F., Stooff, H., & Kohlschütter, H. (1970). Les eaux résiduaires industrielles (Vol. 2). Masson.
33. Melouki, S., Reffas, A., Merrouche, A., Reinert, L., & Duclaux, L. (2020). Biochars issus de roseau commun pour l'adsorption du méthylorange en solution aqueuse. *Revue Des Sciences de l'Eau*, 32(4), 349–367.
34. Meriem, Z. (2016). Etude et caractérisation de certains matériaux comme adsorbants. In *DOCTORAT EN SCIENCES EN GENIE DES PROCÉDES*.
35. MEZIOUD, F. B. (2017). Adsorption de différents colorants sur différents types de biomasses. In *Mémoire de Master, Ecole Nationale Polytechnique*.

36. Minist, P., Sup, E., Universit, R. S., Facult, G., Houssam, M., Housseem, L., Sous, E., & Imane, K. (2023). Mémoire de Projet de Fin d ' Etude Élimination des polluants organiques des eaux usées par un bio-adsorbant Remerciements.
37. Mounia, A. (2019). Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études. THÈSE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT EN 3ème CYCLE.
38. Natarajan, S., Bajaj, H. C., & Tayade, R. J. (2018). Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. *Journal of Environmental Sciences*, 65, 201–222.
39. Nihed, D. (2022). Synthèse et caractérisation de matériaux mésoporeux argileux et de matériaux issus de résidus lignocellulosiques activés par des bases fortes pour la dépollution des milieux aqueux. In DOCTORAT EN SCIENCES ,UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1.
40. Oliveira, L. S., & Franca, A. S. (2008). Low-cost adsorbents from agri-food wastes. *Food Science and Technology: New Research*, 171–209.
41. Olukanni, O. D., Adenopo, A., Awotula, A. O., & Osuntoki, A. A. (2013). Biodegradation of Malachite Green by Extracellular Laccase Producing *Bacillus thuringiensis* RUN1. 543–549.
42. Ouahida, K. H. I. R. E. D. D. N. (2016). Étude de matériaux argileux et leur Impact sur l'adsorption de certains polluants. Université Badji Mokhtar de Annaba.
43. Pagga, U., & Brown, D. (1986). The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15(4), 479–491.
44. Panić, V., Šešlija, S., Nešić, A., & Veličković, S. (2013). Adsorption of azo dyes on polymer materials. *Hemijaska Industrija*, 67(6), 881–900.
45. Pathania, D., Sharma, S., & Singh, P. (2017). Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1445–S1451.
46. Perrard, A., Joly, J., Bourane, A., Olry, P., & Gallezot, P. (2006). Nouveaux catalyseurs métalliques supportés sur tissus de carbone activé à base de cellulose. *ACTUALITE CHIMIQUE*, 295, 104.
47. Piaskowski, K., Świdorska-Dąbrowska, R., & Zarzycki, P. K. (2018). Dye removal from water and wastewater using various physical, chemical, and biological processes. *Journal of AOAC International*, 101(5), 1371–1384.
48. Pourbabae, A. A., Ramezani, S., & Javaheri Daneshmand, H. (2013). Biodegradation of malachite green by *Klebsiella Terrigenaptcc* 1650: the critical parameters were optimized using Taguchi optimization method. *J. Bioremed. Biodeg*, 4, 175.
49. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3), 247–255.
50. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., & Sing, K. (2013). Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Academic press.
51. Salih, S. J., Kareem, A. S. A., & Anwer, S. S. (2022). Adsorption of anionic dyes from textile wastewater utilizing raw corncob. *Heliyon*, 8(8).

52. Sara, A. G. A. (2022). Dédicaces Je dédie ce travail A ma très chère maman et à mon très cher père A mes sœurs et mes frères A tous mes amis. Présentée Au Département de Génie Des Procédés Pour l'obtention Du Diplôme de DOCTORAT EN SCIENCES, UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1.
53. Sartape, A. S., Mandhare, A. M., Jadhav, V. V, Raut, P. D., Anuse, M. A., & Kolekar, S. S. (2017). Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using *Limonia acidissima* (wood apple) shell as low cost adsorbent. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3229–S3238.
54. Sasaki, T., Iizuka, A., Watanabe, M., Hongo, T., & Yamasaki, A. (2014). Preparation and performance of arsenate (V) adsorbents derived from concrete wastes. *Waste Management*, 34(10), 1829–1835.
55. Sehailia, K., & Fatma, T. (2019). Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier, MEMOIRE Maser Academique, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGIA.
56. Shan, J., Li, C., Zhang, Z., Zhang, J., Wang, X., & Huang, X. (2022). Application of biomass adsorbents in the treatment of heavy metals in wastewater: a review. *Desalination and Water Treatment*, 267, 108–120.
57. Sud, D., Mahajan, G., & Kaur, M. P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review. *Bioresource Technology*, 99(14), 6017–6027.
58. TELHAS, D. (n.d.). Contribution à l'élaboration et caractérisation d'un filtre bio-composite_ Application environnementale, thèse doctorat Université Kasdi Merbah Ouargla.
59. TURKMAN, M. (2019). Valorisation d'une biomasse végétale dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds, thèse doctorat, Université Médéa -Yahia Farès.
60. Turp, S. M., Turp, G. A., Ekinci, N., & Özdemir, S. (2020). Enhanced adsorption of methylene blue from textile wastewater by using natural and artificial zeolite. *Water Science and Technology*, 82(3), 513–523.
61. Zhang, Y., Zheng, R., Zhao, J., Ma, F., Zhang, Y., & Meng, Q. (2014). Characterization of H₃PO₄-treated rice husk adsorbent and adsorption of copper(II) from aqueous solution. *BioMed Research International*, 2014(Ii). <https://doi.org/10.1155/2014/496878>



ANNEXE



Autorisation d'impression finale d'un mémoire de master

	Nom et prénom	Signature
Présidente de jury	Khane Yasmina	
Examineur	Bouras Hadj Daoud	
Encadrant	Daoud Mounir	

Je soussigné : Khane Yasmina

Président de jury des étudiantes : Benlekhdim Hadda et Ben Abdelkader Nadia

Filière : Chimie : Spécialité : Chimie analytique

Thème : Elaboration d'un biomatériau adsorbant à partir de résidu végétal pour le traitement de l'eau.

J'autorise les étudiantes mentionnées ci-dessus à imprimer et déposer leur manuscrit final au niveau du département.

Ghardaia le : 28/06/2025

La présidente de jury

Le chef de département

