

Department of Process Engineering

قسم هندسة الطرائق

Ref :...../U.M/F.S.T/2024

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2025

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : GENIE DES PROCEDES

Option: GENIE DES PROCEDES DE L'ENVIRONNEMENT

Thème

**Utilisation d'un déchet végétal comme un nouvel adsorbant
respectueux de l'environnement pour l'élimination d'un colorant
toxique**

Présentée par :

-BOUKHATEM Chahra

Soutenu le 02/06/2025

devant le jury composé de :

Présidente :	Mme DIB.H	MCA	Université de Mostaganem
Examineur :	Mr TERKHI	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteure :	Mme BELHADJI Amel	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2024/2025

Remerciement

Avant tout, je rends grâce à **ALLAH le Tout-Puissant** pour m'avoir accordé la force, la patience et les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à **madame BELHADJI Amel** pour avoir accepté de m'encadrer tout au long de ce projet. Sa disponibilité, ses conseils avisés, ses encouragements constants et sa bienveillance ont été d'un précieux soutien à chaque étape de ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements aux membres du jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'évaluer ce mémoire.

Je remercie enfin les professeurs **ADDOU Ahmed** et **ABDELMALEK Fatiha** pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (**STEVA**) de l'Université de Mostaganem, ainsi que pour les moyens mis à ma disposition.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont apporté leur contribution au bon déroulement de ce travail.

Dédicace

Au nom de Dieu, le Clément, le Miséricordieux,

Je dédie ce modeste travail avec tout mon cœur

À mon cher père, modèle de sagesse, de patience et de dévouement, pour ses sacrifices silencieux, son soutien inconditionnel et sa foi constante en moi.

À ma chère mère, source inépuisable d'amour, de courage et de douceur, merci pour ta patience, tes encouragements et ton soutien sans faille.

À mon frère Toufik, pour sa présence rassurante, son soutien constant et ses encouragements précieux tout au long de ce parcours.

À mes sœurs, Aya et Abir, qui, par leur amour et leur soutien indéfectible, ont illuminé mon chemin et réchauffé mon cœur.

Ce travail est le fruit de nos efforts conjoints, et je leur en suis profondément reconnaissant.

Résumé :

Cette étude évalue l'efficacité d'un biosorbant brut, non traité chimiquement, pour éliminer le Vert de malachite (VM) en fonction de plusieurs paramètres : concentration initiale, dose de biosorbant, durée de contact, pH et température. La présence de groupes hydroxyle et carboxyle, identifiée par spectroscopie FTIR, favorise l'adsorption. Les résultats suivent le modèle de Langmuir (adsorption en monocouche, $q_{max} = 68,027$ mg/g) et une cinétique de pseudo-second ordre, indiquant une chimisorption. L'adsorption est exothermique, spontanée et désordonnée. Ce biosorbant apparaît comme une solution économique et durable pour la dépollution.

Abstract:

This study evaluates the efficiency of a raw, chemically untreated bio sorbent for removing Malachite Green (MG) under various parameters: initial dye concentration, bio sorbent dose, contact time, pH, and temperature. The presence of hydroxyl and carboxyl functional groups, identified through FTIR spectroscopy, promotes adsorption. The results fit the Langmuir isotherm model (monolayer adsorption, $q_{max} = 68.027$ mg/g) and follow a pseudo-second-order kinetic model, indicating chemisorption. The adsorption process is exothermic, spontaneous, and disordered. This bio sorbent represents an economical and sustainable solution for wastewater treatment.

ملخص:

تقيّم هذه الدراسة كفاءة مادة ماصة خام غير معالجة كيميائيًا في إزالة صبغة أخضر المالاكيت (MG) وفقًا لعدة متغيرات تشغيلية: تركيز الصبغة الابتدائي، كمية المادة الماصة، زمن التلامس، الرقم الهيدروجيني ودرجة الحرارة. كشفت أطياف FTIR عن وجود مجموعات وظيفية من نوع الهيدروكسيل والكربوكسيل، التي تسهل عملية الامتصاص. أظهرت النتائج توافقًا مع نموذج لانغمير (امتصاص بطبقة أحادية، $q_{max} = 68.027$ ملغ/غ) ومع نموذج الحركة من الدرجة الثانية الزائفة، مما يشير إلى حدوث امتصاص كيميائي. العملية كانت ناشرة للحرارة، تلقائية، وغير منتظمة. تمثل هذه المادة الماصة حلاً اقتصاديًا ومستدامًا لمعالجة المياه الملوثة.

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Résumé

Liste des abréviations

Listes des figures

Liste des tableaux

Introduction..... 1

Etude bibliographique

Chapitre I

1. La pollution des eaux 4

1.1. Généralités 4

1.2. Les eaux usées industrielles 4

2. Les colorants 5

2.1. Définition des Colorants 5

2.2. Classification Chimique des Colorants 6

2.2.1. Classification selon la structure chimique 6

2.2.2. Classification tinctoriale 10

2.3. Aspect toxicologique des colorants 11

2.3.1. Dangers immédiats 11

2.3.2. Dangers à long terme	12
2.4. Traitement des colorants	13
3. Généralités sur le vert de malachite	14
3.1. Définition et caractérisation	14

Chapitre II

1. Définition de l'adsorption	17
2. Types de l'adsorption	17
3. Mécanisme d'adsorption	19
4. Les adsorbants	20
4.1. Classification des adsorbants	20
4.2. Les bio-adsorbants	20
4.2.1. Définition et Caractéristiques	20
4.2.2. Mécanismes de bio adsorption	20
4.2.3. Exemples de bio-adsorbants	20
5. Facteurs influençant l'adsorption	21
6. Classification des isothermes d'adsorption	22
6.1. Classification de Giles	22
6.2 Classification de l'IUPAC	23
7. Isothermes d'adsorption	24
7.1. Isotherme de Langmuir	24
7.2. Isotherme de Freundlich	26

7.3. Isotherme de Temkin	27
8. Modélisation des cinétiques d'adsorption	27
8.1. Modèle du pseudo-premier ordre	27
8.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre	28
8.3. Modèle de diffusion intra particulaire	28
8.4. Modèle d'Elovich.....	28
9. Etude thermodynamique	29
9.1. Coefficient de distribution K_d	29
9.2.Énergie libre de Gibbs	29

Etude expérimentale

Chapitre III

1. Réactifs utilisés	33
1.1. La biomasse végétale	33
1.2. Contaminant étudié	33
2. Matériels et méthodes utilisés	34
2.1. pH - mètre	34
2.2. Spectrophotomètre FTIR	35
2.3. Spectrophotomètre UV-Visible	35
3. Caractérisation de l'adsorbant	36
3.1. pH de la charge du point zéro (pH_{pzc})	36
3.2. Spectroscopie IRTF	37

Chapitre IV

1. Caractérisation de l'adsorbant	39
1.1. PHpcz	39
1.2. IRTF	40
2. Détermination de la courbe d'étalonnage de VM	41
2.1. Préparation des solutions du colorant	41
2.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	41
3. L'effet de certains paramètres sur l'adsorption de VM	42
3.1. Impact de la dose d'adsorbant sur le rendement du processus d'adsorption	42
3.2. Impact de temps de contact avec l'adsorbant	43
3.3. Impact de pH sur le processus d'adsorption	44
3.4. Effet de la force ionique sur l'adsorption du VM	45
3.5. Effet de la température et détermination des paramètres thermodynamiques.....	53
4. Etude des isothermes	48
4.1.Évaluation de l'adsorption selon l'isotherme de Freundlich	50
4.2.Évaluation de l'adsorption selon l'isotherme de Langmuir	51
5. Etude cinétique	53
Conclusion	68
Références bibliographiques	58

Liste des abréviations

VM	Vert de malachite
pH _{pcz}	Le point de charge zéro
IRTF	Infra rouge à transformée de Fourier
UV	Ultra-Violet
ABS	Absorbance
C _{eq}	Concentration à l'équilibre en mg/l
q _e	Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g
K	Constante
B	Capacité maximale d'adsorption en mg/g
N	Intensité d'adsorption
A	Absorbance ou densité optique
C	Concentration massique du composé dosé
K	Coefficient spécifique d'absorbance
ℓ	Epaisseur de la cuve
C _i	Concentration initiale de soluté (mg/L)
C _e	Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L)
M	Masse de l'adsorbant (g).
V	Volume de la solution (cm ³)
K _L	Capacité d'adsorption (constante de Langmuir)
K _F	Capacité d'adsorption (constante de Freundlich)
ΔS°.	Entropie
ΔH°	enthalpie d'adsorption
ΔG°	Enthalpie libre ou énergie de Gibbs d'adsorption
T	Température absolue de l'isotherme en Kelvin (K)
R	Constante des gaz parfaits

q_e	Quantité du colorant adsorbé au temps d'équilibre (mg/g)
q_t	Quantité du colorant adsorbé en temps t (mg/g)
k_1	Constante de la vitesse du pseudo premier ordre
k_2	Constante de la vitesse du pseudo deuxième ordre (g/ (mg.min))

Liste des figures

Figure I.1: des rejets chargés en colorants synthétiques issus de procédés industriels.....	4
Figure I.2: image des colorants synthétiques	5
Figure I.3: structure chimique d'un colorant azoïque	7
Figure I.4: structure chimique du Colorant anthraquinonique	7
Figure I.5: structure chimique d'un Colorant triarylméthane	7
Figure I.6: structure chimique d'un colorant sulfuré.....	8
Figure I.7: structure chimique d'un colorant réactif.....	8
Figure I.8: structure chimique d'un colorant xanthène	9
Figure I.9: structure chimique d'un colorant indigoïde	9
Figure I.10 : structure chimique d'un colorant nitré	10
Figure II.1: schéma explicatif sur l'adsorption physique	17
Figure II.2: schéma illustratif de l'adsorption chimique	18
Figure II.3: Représentation du processus d'adsorption	20
Figure II.4: schéma représente le mécanisme de la bio adsorption	21
Figure II.5: classification de formes d'isothermes par Giles et Coll.....	22
Figure II.6: classification des isothermes selon IUPAC	24
Figure II.7: mécanisme d'adsorption selon le modèle de Langmuir	25
Figure II.8: mécanisme d'adsorption selon le modèle de Freundlich.....	27
Figure III.1: image de déchet végétal.	33
Figure III.2: la structure chimique du vert de malachite	34
Figure III.3: une image de pH - mètre	34
Figure III.4: une image du Spectrophotomètre UV-Visible	35
Figure IV.1: Représentation graphique du pH _{pzc} de l'adsorbant.....	39
Figure IV.2: Spectres FTIR de l'adsorbant.....	41

Figure IV.3: courbe d'étalonnage du VM.....	42
Figure IV.4: représentation graphique de L'impact de la dose du déchet végétal sur l'adsorption du VM.....	43
Figure IV.5: Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps de contact.....	44
Figure IV.6: l'impact de pH sur l'adsorption du VM.....	45
Figure IV.7: Influence de la concentration de NaCl sur l'adsorption du VM (C0 = 100 mg.L-1), dose (6 g.L-1); temps de contact : 5 min ; température : 293 K; vitesse d'agitation : 300 trs/min).....	46
Figure IV.8: représentation graphique de l'évaluation de la température sur l'adsorption de VM.....	47
Figure IV.9: Représentation graphique de $\ln Kd$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption de VM.....	48
Figure IV.10: Isotherme d'adsorption du VM sur le déchet végétal.....	49
Figure IV.11: Représentation linéaire du modèle de Freundlich pour l'adsorption du VM par Le déchet végétal.....	51
Figure IV.12: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du VM.....	52
Figure IV.13: représentation graphique du modèle cinétique Pseudo premier ordre de VM.....	54
Figure IV.14: représentation graphique du modèle cinétique Pseudo deuxième ordre de VM.....	54

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux Groupes Chromophores et Auxochromes	6
Tableau I.2: Caractéristiques physico-chimiques du Vert de Malachite	15
Tableau II.1: Différences fondamentales entre physisorption et chimisorption	18
Tableau IV.1: Etablissement de la courbe d'étalonnage du VM.	41
Tableau IV.2 : impact de la dose de la matière sur l'adsorption du VM ($C_0 = 100$ mg/l).....	42
Tableau IV.3 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du GV par la biomasse ($C_0=100$ mg/l).	43
Tableau IV.4 : L'impact du pH sur l'adsorption du VM par la biomasse ($C_0=100$ mg/l).....	44
Tableau IV.5 : l'effet de température sur l'adsorption du VM.	46
Tableau IV.6 : Données expérimentales pour la représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1000/T$	47
Tableau IV.7 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM.	48
Tableau IV.8 : Les valeurs de l'isotherme du VM sur le déchet végétal.	49
Tableau IV.9 : Les valeurs obtenues pour tracer le graphe de Freundlich.	50
Tableau IV.10 : Les valeurs obtenues pour tracer le graphe de Langmuir.	51
Tableau IV.11 : Paramètres des isothermes d'adsorption de polluant VM selon les modèles Freundlich et Langmuir.	52
Tableau IV.12 : Valeurs du test cinétique d'adsorption de GV ($C_0= 100$ mg/l ; $q_{exp}=8.31$ mg/g).	53
Tableau IV.13 : valeurs des modèles cinétique d'adsorption du VM par bio adsorbant ($q_{exp} = 8.31$ mg/g).	55

Introduction :

L'eau est l'une des ressources les plus essentielles à la vie. Elle est indispensable à l'ensemble des organismes vivants, qu'il s'agisse des humains, des animaux, des végétaux ou encore des micro-organismes. Son rôle est central dans les processus biologiques et écologiques qui régissent notre planète [1]. Néanmoins, cette ressource précieuse est aujourd'hui gravement menacée par les activités humaines, notamment industrielles.

Parmi les sources majeures de pollution des eaux, figure l'utilisation massive de colorants synthétiques, en particulier dans des secteurs tels que le textile, la papeterie, la cosmétique et l'agroalimentaire. Ces substances, prisées pour leur stabilité, leur intensité colorante et leur facilité de production, sont également reconnues pour leur faible biodégradabilité et leur toxicité. Une fois rejetés dans les milieux aquatiques, ces colorants peuvent altérer les équilibres biologiques, réduire la pénétration de la lumière, affecter la photosynthèse et mettre en danger la faune et la flore aquatiques [2,3].

Afin de limiter ces impacts, de nombreuses techniques ont été développées pour le traitement des eaux usées colorées : l'oxydation chimique, la filtration membranaire, l'extraction liquide-liquide ou encore l'échange d'ions [4]. Parmi elles, l'adsorption est largement plébiscitée pour son efficacité, sa simplicité de mise en œuvre et son coût relativement faible. Cette méthode permet en effet d'éliminer une grande variété de composés, y compris à faible concentration [5].

Cette recherche porte sur l'utilisation d'une biomasse végétale en tant que biosorbant à faible coût pour l'élimination du vert de malachite à partir de solutions aqueuses. L'impact de plusieurs paramètres opératoires, notamment la concentration initiale du colorant, le temps de contact et le pH, a été évalué. Les résultats obtenus ont été exploités afin d'analyser l'équilibre du processus d'adsorption du colorant sur le biosorbant élaboré.

Ce manuscrit est subdivisé en quatre chapitres :

- ✓ **Chapitre 1** : Généralités sur la pollution des eaux et les colorants.
- ✓ **Chapitre 2** : le phénomène de l'adsorption.
- ✓ **Chapitre 3** : Matériels et méthodes.
- ✓ **Chapitre 4** : Résultats et discussion

Enfin, ce manuscrit est achevé par une conclusion générale.

Etude bibliographique

Chapitre I

**Généralités sur la pollution des eaux et les
colorants**

1. La pollution des eaux :

1.1. Généralités :

L'eau est un élément fondamental pour la vie et le bon fonctionnement des écosystèmes. Toutefois, depuis plusieurs décennies, elle est de plus en plus exposée à la pollution engendrée par les activités humaines. Cette pollution se caractérise par l'introduction de substances nocives dans les milieux aquatiques, tels que les rivières, les lacs, les océans et les nappes phréatiques, altérant ainsi leur qualité et leur biodiversité [6]. Elle provient principalement des secteurs industriel, agricole et domestique, entraînant des répercussions préoccupantes sur l'environnement et la santé humaine [7].

1.2. Les eaux usées industrielles :

Les eaux usées industrielles sont des effluents liquides résultant des processus de production industrielle. Elles contiennent divers polluants comme démontré sur la figure(I.1), notamment des matières organiques, des métaux lourds, des hydrocarbures, des substances toxiques et des agents pathogènes. La composition de ces effluents varie en fonction du secteur industriel et des procédés employés [8].



Figure I.1: des rejets chargés en colorants synthétiques issus de procédés industriels [8].

Les rejets industriels varient considérablement selon le secteur d'activité. Dans l'industrie chimique, les effluents contiennent fréquemment des solvants, des acides, des bases ainsi que diverses substances chimiques toxiques [9]. L'industrie agroalimentaire, quant à elle, génère des rejets riches en matières organiques, en huiles, en graisses et en nutriments, ce qui peut entraîner une charge organique élevée dans les milieux récepteurs [10]. En ce qui concerne l'industrie textile, elle se distingue par l'utilisation massive de colorants, souvent synthétiques, ainsi que de métaux lourds et de composés organiques volatils, contribuant ainsi à une pollution complexe et persistante des eaux usées [11].

2. Les colorants :

2.1. Définition des Colorants :

Les colorants sont des substances chimiques utilisées pour apporter une teinte spécifique aux matériaux sur lesquels ils sont appliqués comme démontré sur la figure(I.2). Ils jouent un rôle essentiel dans divers secteurs industriels, notamment le textile, l'alimentation, la cosmétique et la papeterie [12]. Ces composés peuvent être d'origine naturelle, synthétique ou semi-synthétique et possèdent des caractéristiques chimiques variées selon leur structure moléculaire [13] et sont classifiés dans le (Tableau I.1) .À l'origine, les colorants provenaient exclusivement de sources naturelles telles que les plantes, les animaux et certains minéraux. Toutefois, avec les avancées en chimie organique, les colorants synthétiques ont progressivement supplanté leurs homologues naturels, principalement en raison de leur coût de fabrication réduit et de leur meilleure stabilité [14]. Aujourd'hui, la majorité des colorants utilisés dans l'industrie sont d'origine synthétique.



Figure I.2: image des colorants synthétiques [12].

Tableau I.1: Principaux Groupes Chromophores et Auxochromes [15].

Type	Groupe fonctionnel	Exemples	Effet
Chromophores	Doubles liaisons (-C=C-)	Éthylène, Benzène	Absorption de la lumière UV/visible
	Triples liaisons (-C≡C-)	Acétylène	Augmente l'absorption
	Carbonyle (-C=O)	Cétones, Aldéhydes	Cétones, Aldéhydes
	Azo (-N=N-)	Colorants azoïques	Génère des couleurs vives (rouge, orange)
	Nitro (-NO ₂)	Nitrobenzène	Renforce l'absorption de la lumière
	Imines (-C=N-)	Schiff, Cyanines	Joue un rôle dans la coloration
Auxochromes	Hydroxyle (-OH)	Phénols, Alcool	Augmente la couleur et la solubilité
	Méthoxy (-OCH ₃)	Anisole	Prolonge la conjugaison.
	Carboxyle (-COOH)	Acides carboxyliques	Influence la solubilité et la stabilité

2.2. Classification Chimique des Colorants :

Les colorants peuvent être classés selon divers critères, notamment leur structure chimique et leur mode d'interaction avec les substrats. On distingue principalement les catégories suivantes :

2.2.1. Classification selon la structure chimique :

Colorants azoïques :

Composés contenant un ou plusieurs groupes azo (-N=N-) Comme illustré sur la figure ci-dessous (Figure I.3), leur structure chimique se caractérise par la présence d'un pont azo reliant deux noyaux aromatiques, ils sont les plus largement utilisés dans l'industrie textile [16].

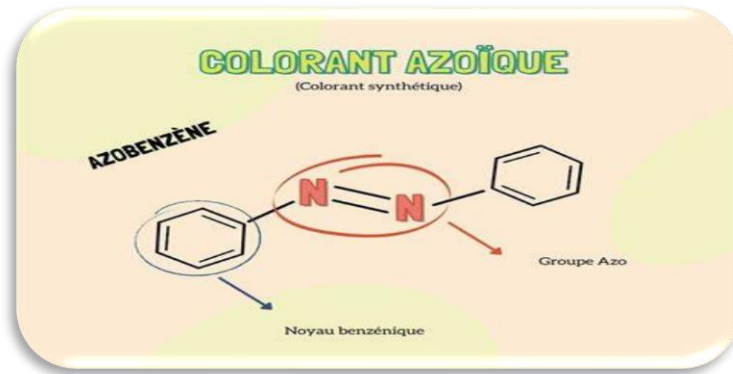


Figure I.3: structure chimique d'un colorant azoïque [17].

Colorants anthraquinoniques :

Issus de l'antraquinone, ces colorants sont couramment appliqués aux fibres naturelles et synthétiques, Comme la montre la figure ci-dessous (Figure I.4), leur structure repose sur un squelette anthraquinonique caractéristique [18].

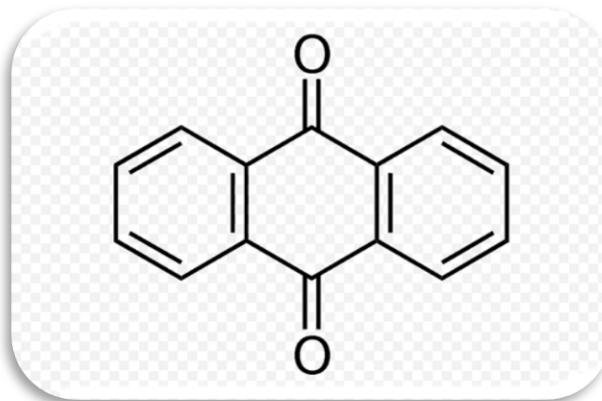


Figure I.4: structure chimique du Colorant anthraquinonique [19].

Colorants triarylméthanés :

Les colorants triarylméthanés, dotés d'une structure tricyclique, sont principalement utilisés dans la formulation des encres et des colorants alimentaires [20]. Comme illustré sur la figure (I.5), leur structure chimique comprend trois cycles aromatiques liés à un atome de carbone central.

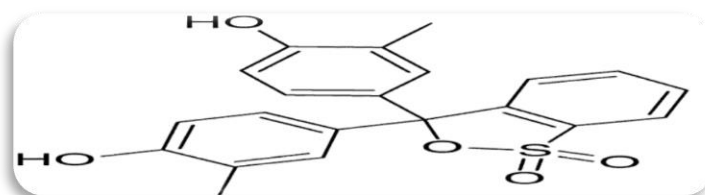


Figure I.5: structure chimique d'un Colorant triarylméthane [19].

Colorants sulfurés :

Insolubles dans l'eau, ils nécessitent un processus de réduction chimique avant d'être fixés sur les textiles [21]. Ce procédé permet leur fixation efficace sur les fibres, notamment les fibres cellulosiques comme le coton. Comme la montre la figure (I.6), leur structure complexe contient des groupements soufrés.

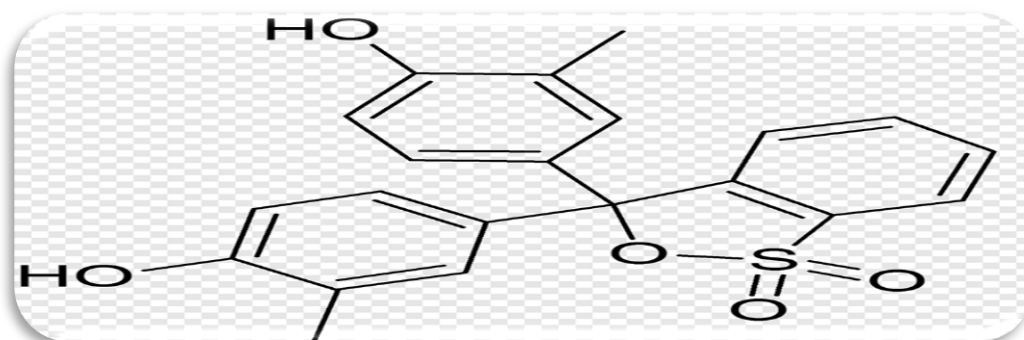


Figure I.6: structure chimique d'un colorant sulfuré.

Colorants réactifs :

Capables de former une liaison covalente avec les fibres textiles comme présenté sur la figure(I.7), ils offrent une excellente résistance au lavage [22].

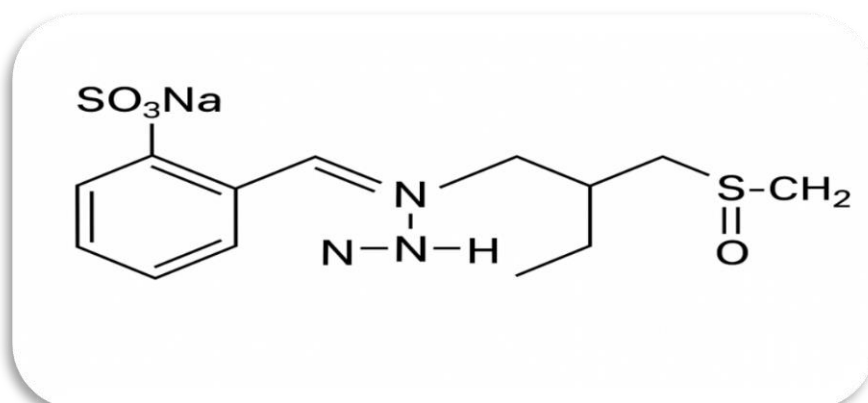


Figure I.7: structure chimique d'un colorant réactif [19].

Colorants xanthènes :

Les colorants xanthènes sont dérivés du noyau xanthène, une structure tricyclique fusionnée composée de deux cycles benzéniques et d'un cycle pyran. Ces composés sont particulièrement connus pour leur fluorescence intense, ce qui les rend essentiels dans divers domaines, notamment en biologie comme marqueurs fluorescents [24]. La figure (I.8) présente la structure générale du noyau xanthène, mettant en évidence les cycles aromatiques et le cycle hétérocyclique central, éléments essentiels à leurs propriétés spectroscopiques.

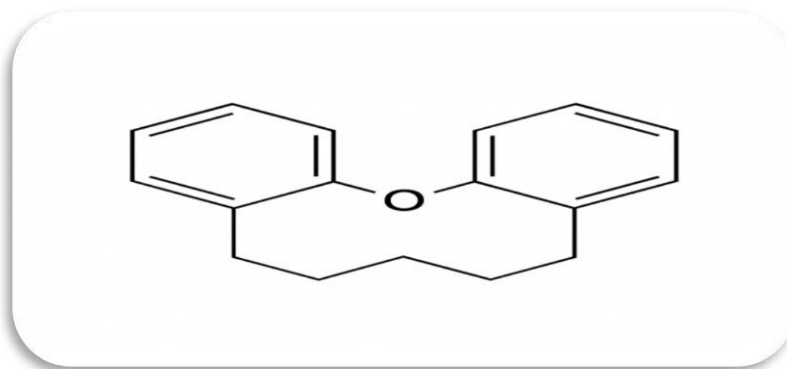


Figure I.8: structure chimique d'un colorant xanthène [23].

Colorant indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur nom de l'indigo, un pigment d'origine naturelle extrait de certaines plantes. Leur structure chimique repose sur un système conjugué d'unités indoliques, ce qui leur confère des nuances bleu profond très prisées dans l'industrie textile [25]. Ce système conjugué est à l'origine de leur stabilité chimique et de leur pouvoir colorant intense. La figure (I.9) illustre la structure moléculaire typique d'un colorant indigoïde, mettant en évidence les unités indoliques et la conjugaison étendue qui expliquent ses propriétés chromophores.

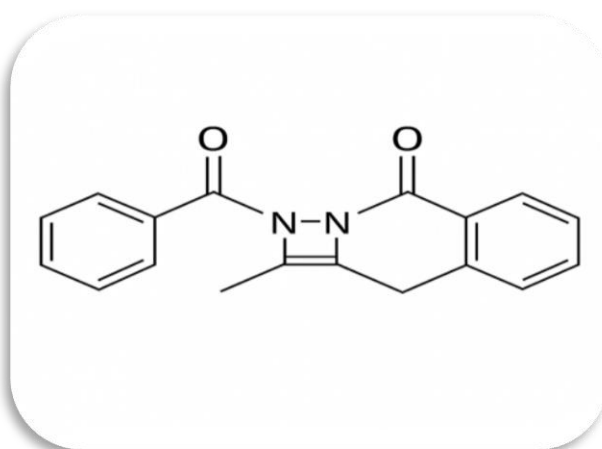


Figure I.9: structure chimique d'un colorant indigoïde [23].

Colorant nitrés :

Les colorants nitrés sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs groupes nitro (-NO₂) fixés sur un noyau aromatique. Ces groupes jouent un rôle essentiel en tant que chromophores, ce qui confère aux composés leur coloration et leurs propriétés tinctoriales spécifiques [26]. La figure (I.10) illustre la structure générale d'un colorant nitré typique, mettant en évidence la fonction nitro et son interaction avec le système aromatique.

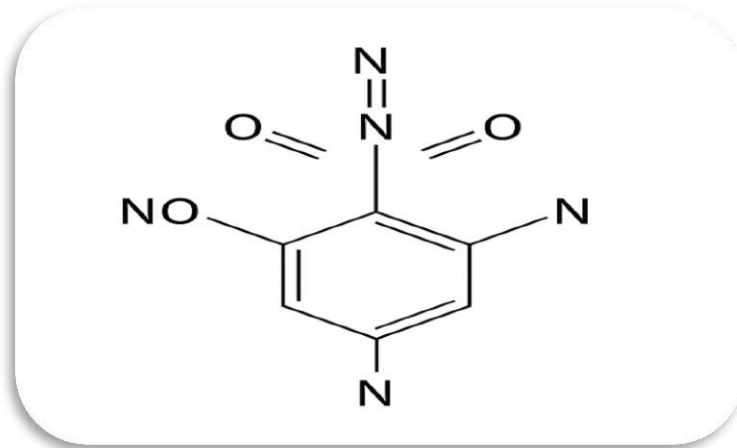


Figure I.10: structure chimique d'un colorant nitré [23].

2.2.2. Classification tinctoriale :

Colorants à mordant :

Ces colorants nécessitent l'utilisation d'un mordant, généralement un sel métallique, pour se fixer durablement sur les fibres textiles. Le mordant crée une liaison entre le colorant et la fibre, améliorant ainsi la solidité de la teinture [27].

Colorants au soufre :

Ces colorants sont produits en chauffant des composés organiques avec du soufre, générant des structures complexes. Ils sont principalement utilisés pour teindre les fibres cellulosiques, comme le coton, en leur conférant des teintes sombres à un coût relativement faible [28].

Colorants azoïques insolubles :

Ces colorants sont synthétisés directement sur la fibre textile par une réaction de couplage diazoïque, formant des composés azoïques insolubles. Cette méthode permet d'obtenir des teintes vives avec une bonne solidité, notamment sur les fibres cellulosiques [29].

Colorants acides ou anioniques :

Les colorants acides contiennent des groupes fonctionnels sulfonates ou carboxylates, leur conférant une charge négative en solution. Ils sont principalement utilisés pour teindre les fibres protéiniques, comme la laine et la soie, ainsi que certaines fibres synthétiques, en établissant des liaisons ioniques avec les sites cationiques des fibres [30].

Colorants basiques ou cationiques :

Ces colorants contiennent des groupes amine ou ammonium quaternaire, leur conférant une charge positive en solution. Cette caractéristique leur permet d'établir des liaisons ioniques fortes avec les sites anioniques présents sur certaines fibres textiles. Ils sont particulièrement efficaces pour la teinture des fibres acryliques et des polyesters modifiés, assurant une

excellente fixation et résistance au lavage. Leur affinité pour ces fibres en fait des colorants largement utilisés dans l'industrie textile moderne [31].

Colorants de cuve :

Les colorants de cuve, tels que l'indigo, sont insolubles dans l'eau. Pour les appliquer, ils sont réduits en une forme soluble appelée leuco, qui pénètre la fibre. Une fois dans la fibre, ils sont oxydés pour retrouver leur forme insoluble, assurant une excellente solidité de la teinture [32].

Colorants directs :

Ces colorants ont une forte affinité pour les fibres cellulosiques et peuvent être appliqués directement à partir d'un bain aqueux sans nécessiter de mordant. Ils permettent d'obtenir des teintes variées, mais leur solidité au lavage est généralement inférieure à celle des colorants réactifs ou de cuve [33].

Colorants dispersés :

Les colorants dispersés sont faiblement solubles dans l'eau et sont principalement utilisés pour teindre les fibres synthétiques hydrophobes, comme le polyester. Ils sont dispersés dans l'eau sous forme de particules fines et diffusent dans la fibre lors de la teinture à haute température [34].

Colorants à complexe métallifère type 1:1 :

Ces colorants forment des complexes avec un ion métallique dans un rapport de 1:1, c'est-à-dire une molécule de colorant pour un ion métallique. Cette complexa ion améliore la solidité de la teinture et est souvent utilisée pour les fibres protéiniques et certaines fibres synthétiques [27].

Colorants à complexe métallifère type 1:2 :

Ces colorants se caractérisent par la formation de complexes avec un ion métallique dans un rapporte 1:2, ce qui signifie qu'une molécule de métal est complexée avec deux molécules de colorant. Cette structure confère une grande stabilité au complexe et est utilisée pour obtenir des teintes spécifiques avec une excellente solidité, notamment sur les fibres synthétiques et protéiniques [27].

2.3. Aspect toxicologique des colorants :

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes et présentent une toxicité avérée pour l'homme et les animaux [35].

2.3.1. Dangers immédiats :

✓ **Eutrophisation :** Sous l'action des micro-organismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans l'environnement. L'accumulation excessive de ces ions minéraux peut devenir toxique pour la faune aquatique et compromettre la production d'eau potable. De plus,

leur assimilation par les plantes aquatiques favorise leur prolifération anarchique, entraînant un appauvrissement en oxygène des couches profondes des écosystèmes aquatiques en raison de l'inhibition de la photosynthèse [35].

✓ **Sous-oxygénation** : Lorsqu'une quantité excessive de matière organique est rejetée dans l'eau, les processus naturels d'épuration ne suffisent plus à compenser la consommation bactérienne d'oxygène [36]. Estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit à épuiser l'oxygène dissous dans un litre d'eau.

✓ **Altération des propriétés physiques et sensorielles de l'eau** : L'accumulation de matières organiques dans les cours d'eau entraîne une modification de leur couleur, de leur turbidité et de leur odeur. Elle favorise également l'apparition de goûts désagréables et la prolifération bactérienne [37]. Estiment qu'une concentration de 5×10^{-6} g.L⁻¹ suffit pour que la coloration de l'eau soit perceptible à l'œil nu. Au-delà de l'impact esthétique, les colorants interfèrent avec la transmission de la lumière, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

2.3.2. Dangers à long terme :

✓ **Persistance** : Les colorants organiques synthétiques, notamment les colorants azoïques, présentent une grande résistance à la dégradation biologique naturelle [35].

Leur persistance dépend de leur réactivité chimique :

-Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés.

-Les alcanes sont moins persistants que les composés aromatiques.

-La stabilité des composés aromatiques augmente avec le nombre de substituants.

-La présence de substituants halogénés (tels que les groupements alkyles) accroît la persistance des colorants.

✓ **Bioaccumulation** : Lorsqu'un organisme ne possède pas de mécanismes permettant d'empêcher l'absorption d'un colorant ou de l'éliminer après son assimilation, cette substance s'accumule dans ses tissus. Ce phénomène entraîne une concentration de substances toxiques pouvant être mille fois supérieure à celle initialement présente dans l'eau. Ainsi, les espèces situées au sommet de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, sont exposées à des teneurs élevées en substances toxiques [35].

✓ **Formation de sous-produits de chloration (SPD)** : Le chlore, utilisé pour désinfecter l'eau potable, réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM), dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de mg.L⁻¹. Ces composés sont impliqués

dans le développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [35].

2.4. Traitement des colorants :

La présence de colorants dans les effluents liquides constitue un risque environnemental majeur. Pour y remédier, plusieurs procédés de traitement des eaux sont employés afin d'éliminer efficacement ces polluants. Toutefois, en raison de la diversité des composants contenus dans les rejets textiles, leur traitement nécessite la mise en place d'une chaîne de traitement adaptée, composée de plusieurs étapes successives [36]. La première étape vise à éliminer les polluants insolubles par des procédés de prétraitement tels que le dégrillage, le dessablage ou le déshuilage. À cela s'ajoutent parfois des traitements physiques ou physico-chimiques permettant la séparation des matières solides et liquides [36].

Dans un second temps, les techniques de dépollution les plus couramment utilisées dans l'industrie textile peuvent être classées en trois grandes catégories :

-Procédés physiques :

Adsorption : Utilisation de matériaux poreux (comme le charbon actif) pour fixer les molécules de colorants à leur surface [36].

Filtration membranaire : Techniques comme la nano filtration ou l'osmose inverse qui retiennent les colorants grâce à des membranes semi-perméables. Ces procédés sont très efficaces mais coûteux [37].

-Procédés chimiques :

Oxydation avancée : utilisation de radicaux libres (produits par UV, ozone, peroxyde d'hydrogène...) pour détruire les molécules de colorants [37].

Coagulation-floculation : ajout de produits chimiques (coagulants et floculants) qui permettent d'agglomérer les particules de colorants en floccs, facilement séparables par décantation ou filtration [38].

Précipitation chimique: Transformation des polluants en composés insolubles grâce à des réactifs chimiques, facilitant leur élimination [39].

-Procédés biologiques :

Traitement par boue activée : Le procédé des boues activées repose sur l'action de micro-organismes capables de biodégrader les colorants présents dans les effluents industriels [40].

Traitement anaérobie : Dégradation des polluants en absence d'oxygène, produisant du biogaz (méthane). Ces traitements sont efficaces sur les polluants biodégradables, mais moins sur certains colorants synthétiques [41].

Parmi les différents procédés étudiés, j'ai préféré le procédé de l'adsorption, car il est simple à mettre en œuvre, efficace et respectueux de l'environnement. Pour mon expérimentation, j'ai choisi d'utiliser le colorant vert de malachite, qui est facile à manipuler et permet de bien observer le phénomène d'adsorption.

3. Généralités sur le vert de malachite :

3.1. Définition et caractérisation :

Le vert de malachite est un colorant organique synthétique appartenant à la famille des triarylméthanes. Il se trouve couramment sous forme de chlorure ou d'oxalate. Ce colorant est principalement utilisé dans l'industrie textile pour teindre des fibres telles que la laine, la soie ou le coton (**Figure I.11**). En biologie, il sert de colorant pour les tissus dans les analyses histologiques, et en chimie environnementale, il est fréquemment utilisé comme molécule modèle pour étudier l'adsorption sur des matériaux naturels ou synthétiques [42].

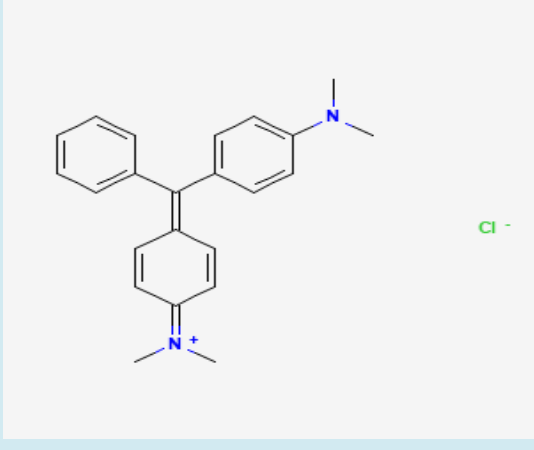


Figure I.11 : image représente la poudre de vert de malachite [42].

Le Vert de Malachite, un colorant appartenant à la famille des triphénylméthanes, possède des propriétés physico-chimiques particulières qui conditionnent ses usages ainsi que son

comportement dans différents milieux. La connaissance de ces caractéristiques est essentielle pour évaluer sa stabilité, sa solubilité, sa réactivité, ainsi que les risques potentiels liés à son utilisation. Les principales propriétés physico-chimiques de ce composé sont détaillées ci-dessous (**tableau I.2**) :

Tableau I.2: Caractéristiques physico-chimiques du Vert de Malachite [43], [44].

Propriété	Détail
Nom	Vert de malachite
Famille	Triarylméthane
Formule brute	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂
Appellation chimique	4-{4-(Diméthylamino)phénylméthylidène}-N, N-diméthylcyclohexa-2,5-diène-1-iminium chlorure
Masse molaire	364,91 g/mol
λ_{\max}	617 nm
Structure chimique	
Solubilité dans l'eau	Soluble
Utilité	Teinture textile, traceur en adsorption

Chapitre II

Le phénomène de l'adsorption

1. Définition de l'adsorption :

L'adsorption désigne le processus par lequel des molécules, des ions ou des atomes présents dans un gaz ou un liquide se fixent à la surface d'un solide (ou parfois d'un liquide). Ce phénomène se produit uniquement à l'interface entre deux phases, contrairement à l'absorption qui implique une pénétration dans le volume. L'adsorption joue un rôle central dans de nombreux domaines, comme la purification des eaux, la catalyse, le traitement des gaz, ou encore le stockage d'énergie [45].

2. Types de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène spontané lié à la présence de forces non compensées à la surface des solides. Selon la nature de ces forces physiques ou chimiques on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption :

L'adsorption physique (physisorption) :

La physisorption repose sur des interactions faibles de type Van der Waals. Elle se caractérise par une faible énergie de liaison (souvent inférieure à 40 kJ/mol), une possibilité de désorption facile, et la formation de plusieurs couches de molécules comme illustré dans la figure II.1. Elle se produit généralement à basse température [46].

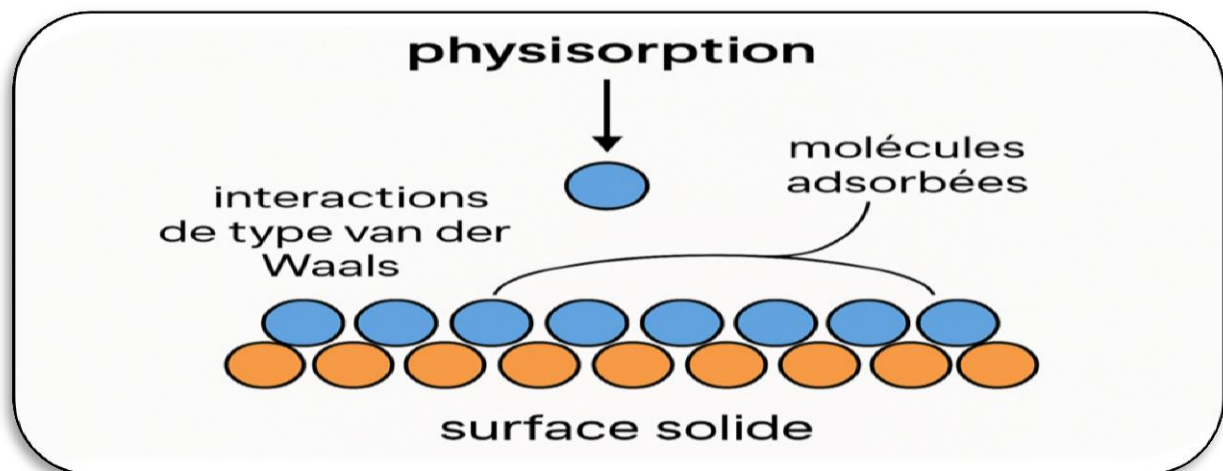


Figure II.1: schéma explicatif sur l'adsorption physique [47].

L'adsorption chimique (chimisorption) :

La chimisorption implique la formation de liaisons chimiques entre les molécules adsorbées et la surface du solide comme illustré dans la figure II.2. Cette interaction est plus forte, avec des énergies pouvant aller jusqu'à 200 kJ/mol. Elle est souvent irréversible et limite l'adsorption à une seule couche. Ce type est favorisé à des températures plus élevées [45].

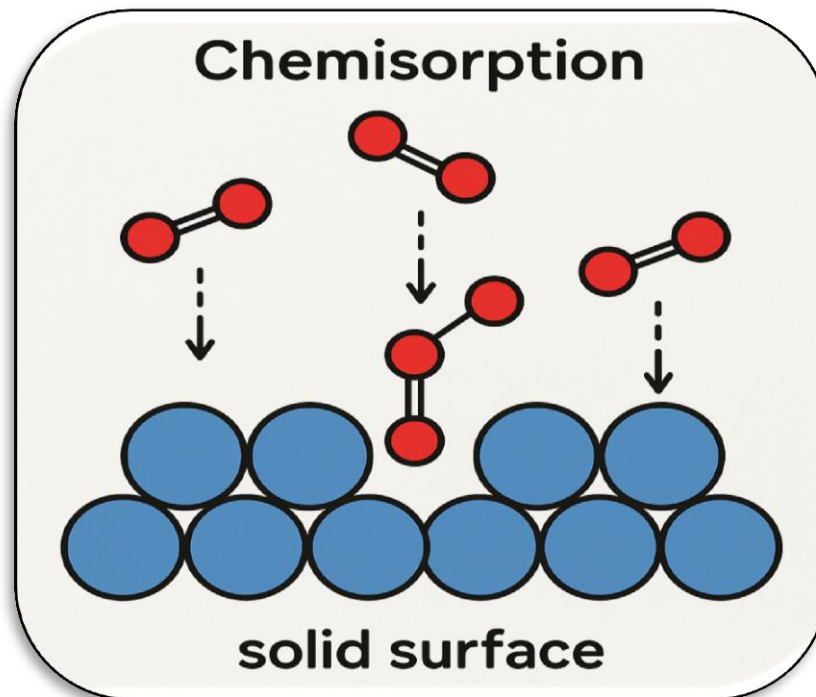


Figure II.2: schéma illustratif de l'adsorption chimique [48].

L'adsorption joue un rôle fondamental dans de nombreux procédés physico-chimiques. Ce phénomène peut se produire sous deux formes distinctes : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chemisorption). Afin de mieux comprendre leurs mécanismes et domaines d'application, il est essentiel d'établir dans le tableau II.1 une comparaison entre ces deux types d'adsorption :

Tableau II.1: Différences fondamentales entre physisorption et chimisorption [45].

Paramètres	Physisorption	Chimisorption
Nature des interactions	Forces de Van der Waals	Liaisons chimiques
Énergie d'adsorption	< 40 kJ/mol	40–200 kJ/mol
Réversibilité	Oui	Non
Température optimal	Basse	élevée
Formation de multicouches	Oui	Non

3. Mécanisme d'adsorption :

Le mécanisme de l'adsorption consiste à faire coller les polluants présents dans l'eau ou l'air sur la surface d'un matériau solide appelé adsorbant. Ce processus dépend de la surface, des pores et des propriétés chimiques de ce matériau comme montré la figure II.3. Les polluants se fixent à la surface grâce à des forces physiques (comme les forces de Van der Waals) ou chimiques (liaisons chimiques). Ce phénomène est important car il permet de retirer les polluants avant d'utiliser d'autres techniques comme la photocatalyse. L'adsorption rend donc le traitement plus efficace en piégeant d'abord les substances nuisibles à la surface du matériau [49].

Le mécanisme de l'adsorption implique un transfert progressif des polluants depuis la phase fluide vers les sites actifs présents à la surface de l'adsorbant. Ce processus se déroule en trois étapes principales qui sont illustrés dans la figure :

- **diffusion externe** : correspond au déplacement des molécules de l'adsorbant à travers la couche limite qui entoure les particules de l'adsorbant.
- **diffusion interne** : ces molécules pénètrent dans les pores du matériau et se dirigent vers les zones actives situées à l'intérieur.
- **diffusion de surface** : consiste en la fixation des molécules sur les sites actifs de l'adsorbant [49].

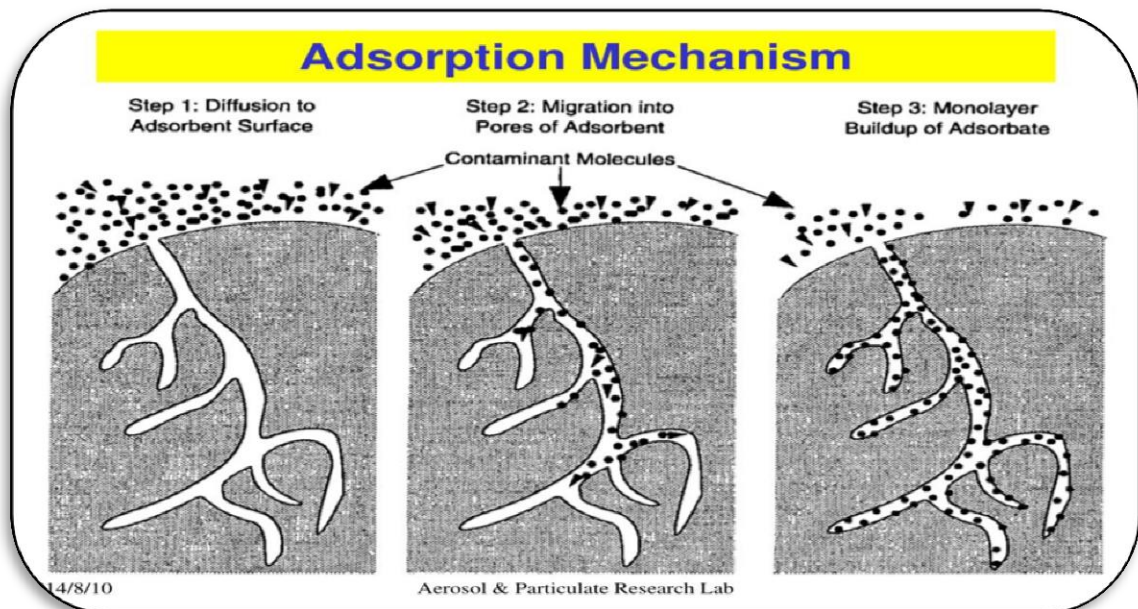


Figure II.3: Représentation du processus d'adsorption [50].

L'efficacité globale de l'adsorption dépend fortement du bon déroulement de ces étapes, qui sont également cruciales lorsqu'elles précèdent un traitement par photocatalyse.

4. Les adsorbants :

4.1. Classification des adsorbants :

Les adsorbants peuvent être classés selon leur origine ou leur structure. Les principales catégories sont :

4.1.1. Les adsorbants minéraux : Ce sont des matériaux naturels ou synthétiques comme les argiles, les zéolites, l'alumine activée et le gel de silice. Ces adsorbants possèdent une structure poreuse leur conférant une grande surface spécifique [51].

4.1.2. Charbons actifs :

Produits à partir de la pyrolyse de matières organiques (bois, coques de noix de coco), les charbons actifs sont très efficaces pour l'adsorption de composés organiques et inorganiques [51].

4.1.3. Les polymères adsorbants :

Il s'agit de résinés synthétiques (comme les résines à base de polystyrène) conçues pour capter des ions ou des composés organiques spécifiques [52].

4.1.4. Les bio-adsorbants :

Les bio-adsorbants sont des matériaux d'origine biologique, souvent dérivés de déchets agricoles ou industriels, qui possèdent des groupes fonctionnels actifs (hydroxyle, carboxyle, amine) capables de fixer les polluants [52].

4.2. Les bio-adsorbants :

4.2.1. Définition et Caractéristiques :

Les bio-adsorbants sont constitués de biomasses naturelles (végétales ou animales) qui présentent des propriétés d'adsorption intéressantes. Parmi les sources les plus étudiées, on retrouve les coques de noix, les sciures de bois, les algues, les champignons, les coquilles d'œufs [53].

4.2.2. Mécanismes de bio adsorption :

Les bio-adsorbants agissent grâce à divers mécanismes : l'échange ionique, la complexation, la précipitation à la surface, l'adsorption physique et chimique comme la montre la figure (II.4). Ces mécanismes sont influencés par le pH, la température, la concentration de l'adsorbat et la nature du bio-adsorbant [54].

4.2.3. Exemples de bio-adsorbants :

Algues marines : riches en polysaccharides sulfatés, elles sont efficaces pour l'adsorption des métaux lourds comme le plomb, le cadmium ou le cuivre [55].

Coques de fruits : ont une forte surface spécifique et des pores adaptés à l'adsorption de colorants et de métaux [55].

Champignons et levures : la chitine et les protéines cellulaires contribuent à fixer divers polluants [56].

Sous-produits agricoles : comme la paille de blé, la bagasse de canne à sucre ou les feuilles de thé, utilisés pour le traitement des eaux usées [57].

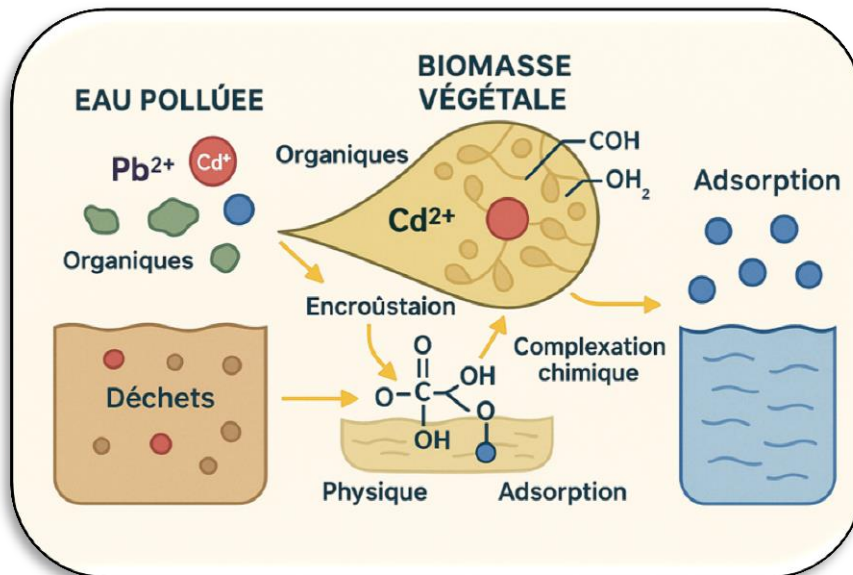


Figure II.4: schéma représente le mécanisme de la bio adsorption [57].

5. Facteurs influençant l'adsorption :

Plusieurs facteurs influencent l'efficacité du processus d'adsorption, Parmi eux :

5.1.La structure de l'adsorbant : notamment sa surface spécifique et sa porosité qui dépendent de la nature des matériaux.

5.2.La concentration de l'adsorbat en solution : affecte également le rendement, une concentration plus élevée favorise l'adsorption jusqu'à l'atteinte d'un état de saturation.

5.3.Le pH du milieu : est un paramètre clé, car il modifie la charge de surface de l'adsorbant ainsi que l'état ionique des espèces présentes.

5.4.La température : influe sur la nature du mécanisme d'adsorption, pouvant favoriser soit la physisorption, soit la chimisorption.

5.5.la durée de contact : entre l'adsorbant et l'adsorbat permet, si elle est suffisante, d'atteindre l'équilibre d'adsorption.

5.6.la taille des molécules : intervient également : les molécules de petite taille ont une vitesse de diffusion plus élevée, ce qui améliore leur adsorption [58].

6. Classification des isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, le processus d'adsorption est couramment étudié en établissant une relation entre la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (q_e , exprimée en $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ou $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) et la concentration résiduelle du soluté en solution (C_e , en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), à température constante. Cette relation constitue ce que l'on appelle une **isotherme d'adsorption** [59].

Elle est généralement exprimée par l'équation :

$$q_e = \left(\frac{V}{m}\right) \times (C^0 - C_e) \quad (1)$$

Où :

V : représente le volume de la solution.

m : la masse de l'adsorbant.

C₀ : Concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse.

C_e : la concentration en équilibre du soluté dans la phase liquide ou gazeuse

Les classifications des isothermes les plus connus sont : Classification de Giles et Classification de l'IUPAC.

6.1. Classification de Giles :

Plusieurs chercheurs, parmi lesquels Giles et ses collaborateurs(1960), ont établi une classification des isothermes de sorption en se fondant sur leur forme ainsi que sur la pente initiale. Cette classification permet de distinguer plusieurs types d'isothermes, à savoir :

-La forme H : qualifiée de « haute affinité ».

-La forme L : dite de « Langmuir ».

-La forme C : correspondant à une « partition constante ».

-La forme S : à caractère « sigmoïdal » [60].

Comportement des isothermes selon les interactions soluté–adsorbant :

Classe H : La première partie de l'isotherme se distingue par une pente quasi verticale, indiquant une quantité adsorbée significative dès des concentrations très faibles du soluté. Une telle configuration reflète des interactions particulièrement fortes entre les molécules adsorbées et la surface du solide. Ce type d'isotherme peut également être observé lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formés à partir des molécules de soluté.

Classe L : Les isothermes de cette catégorie présentent une concavité tournée vers le bas aux faibles concentrations, indiquant une diminution progressive des sites libres disponibles. Ce

comportement est typique lorsque les forces d'interaction entre les molécules adsorbées sont faibles. Il se manifeste fréquemment lorsque les molécules s'adsorbent à plat, ce qui réduit les attractions latérales. Toutefois, une adsorption verticale reste possible, notamment dans les cas où la compétition avec le solvant est faible et où l'adsorption des molécules de soluté s'avère suffisamment forte pour rendre négligeables les interactions latérales.

Classe C : Les isothermes de cette classe révèlent une répartition constante entre la phase liquide et la surface solide jusqu'à un plateau, traduisant une linéarité de l'adsorption. Cette constance indique que le nombre de sites libres reste inchangé tout au long du processus. Une telle situation peut survenir lorsque les molécules de soluté sont en mesure de modifier la texture du substrat en ouvrant de nouveaux pores, inaccessibles initialement au solvant.

Classe S : Ce type d'isotherme se caractérise, à faible concentration, par une concavité orientée vers le haut. Une telle configuration traduit un comportement d'adsorption coopérative, dans lequel les premières molécules adsorbées favorisent l'accumulation d'autres molécules. Ce phénomène résulte d'interactions attractives de type Van der Waals entre les molécules, qui tendent à se regrouper en îlots compacts. Ce mécanisme est généralement observé lorsque les molécules de soluté s'adsorbent verticalement, notamment lorsqu'elles ne possèdent qu'un seul groupe fonctionnel, ou encore lorsque celles-ci sont en forte concurrence avec le solvant pour l'occupation des sites d'adsorption [60].

6.2 Classification de l'IUPAC :

Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) a proposé une classification en six types d'isothermes, également connue sous le nom de classification BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller), pour décrire les différents comportements d'adsorption en fonction de la nature du solide et des interactions physico-chimiques impliquées (figure II.5)[61].

Type I : Isotherme de Langmuir (microporeuse) : représente une adsorption rapide à basse pression, suivie d'un plateau caractéristique de la saturation des sites actifs. Ce type correspond généralement aux solides microporeux (ex: charbons activés, zéolithes) et indique une adsorption en monocouche.

Type II : Adsorption sur surface non poreuse ou macroporeuse : décrit un processus d'adsorption sur des surfaces non poreuses ou macroporeuses. L'isotherme présente une inflexion correspondant au passage de l'adsorption mono moléculaire à l'adsorption multimoléculaire.

Type III : Adsorption à interactions faibles sans saturation : se distingue par une courbe sans plateau, concave vers le haut, traduisant une adsorption continue sans saturation. Elle est

typique des solides non poreux dont les interactions avec l'adsorbat sont relativement faibles.

Type IV : Isotherme méso poreuse avec hystérésis : associée aux solides méso poreux, cette isotherme présente une boucle d'hystérésis, généralement attribuée à la condensation capillaire dans les pores.

Type V : Adsorption faible avec hystérésis : semblable à l'isotherme de type III à basse pression, elle diffère par la présence d'une hystérésis à des pressions plus élevées. Elle concerne les méso poreux à faible affinité adsorbant/adsorbat.

Type VI : Adsorption en paliers : caractérisée par une forme en paliers, cette isotherme reflète une adsorption en couches successives sur des surfaces homogènes et non poreuses [61].

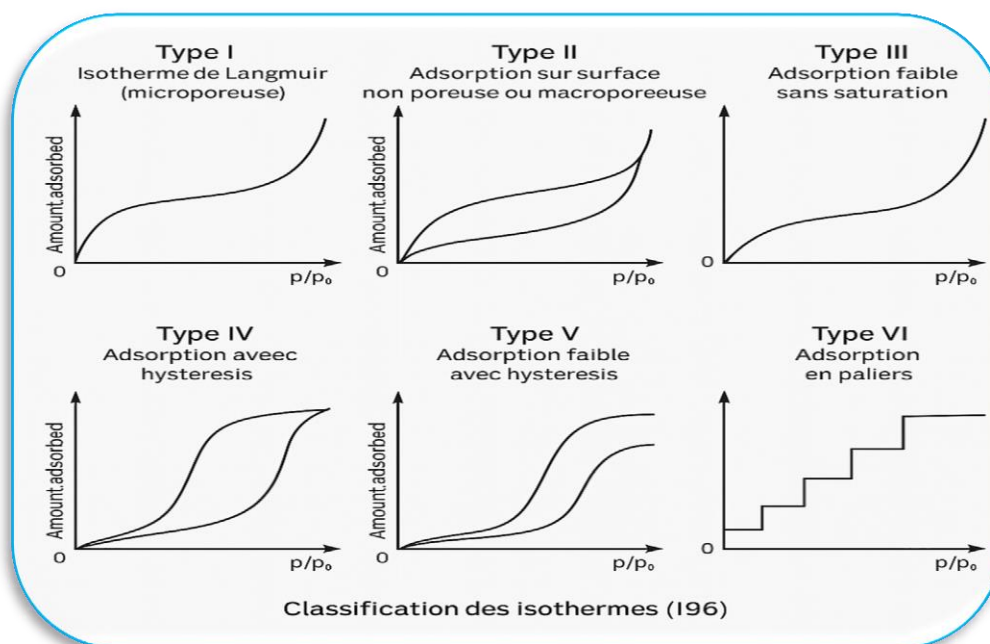


Figure II.5: Classification des isothermes selon IUPAC [61].

7. Isothermes d'adsorption :

L'interprétation des données d'adsorption repose sur l'application de modèles isothermes, qui permettent de caractériser le mécanisme de rétention de l'adsorbat sur l'adsorbant. Les trois isothermes les plus couramment utilisées dans la littérature scientifique pour modéliser ce phénomène sont celles de **Langmuir**, **Freundlich** et **Temkin**.

7.1. Isotherme de Langmuir :

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption s'effectue sur une surface parfaitement homogène comme montrée la figure II.6, où chaque site d'adsorption est identique et n'accueille qu'une seule molécule d'adsorbat. Ce modèle suppose également

qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées [62]. L'isotherme de Langmuir est mathématiquement exprimée par la relation suivante :

$$1/q_e = 1/q_m K_L + 1/q_m \cdot 1/C_e \quad (2)$$

Où :

q_e : quantité d'adsorbat retenue par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_m : capacité maximale d'adsorption, correspondant à une monocouche (mg/g)

K_L : constante de Langmuir liée à l'affinité de liaison (L/mg)

C_e : concentration résiduelle de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

Le modèle de Langmuir permet de calculer la surface spécifique des matériaux adsorbants ainsi que sa capacité d'adsorption.

Il est régi par l'équation suivante :

$$q_e = K_L b C_e / 1 + K_L C_e \quad (3)$$

La linéarisation de l'équation (1) conduit à l'équation suivante :

$$q_e = 1/K_L b + 1/b * C_e \quad (4)$$

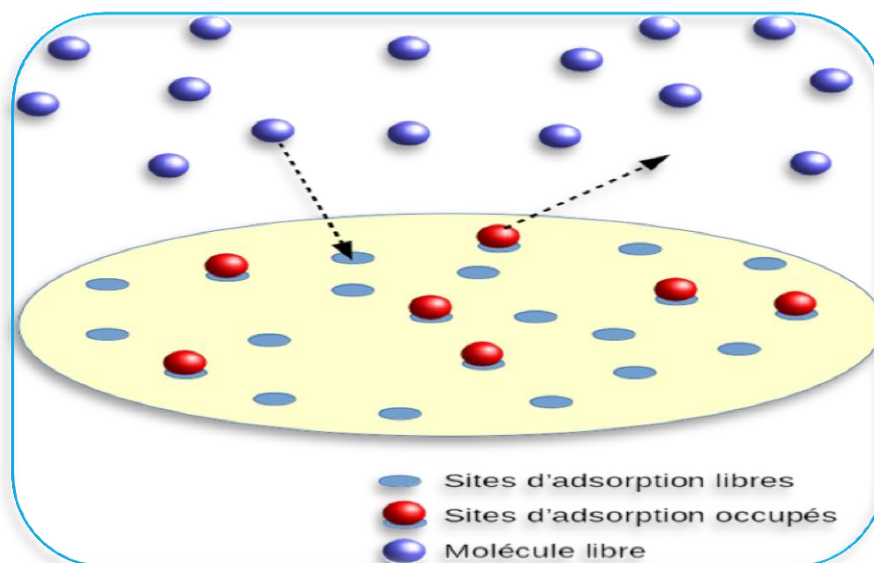
Où :

q_e : capacité d'adsorption du solide (mg/g).

C_e : concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg/L).

b : capacité maximale d'adsorption.

K_L : coefficient d'adsorption (L/mg), c'est également la constant d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système (adsorbant adsorbat).



FigureII.6: mécanisme d'adsorption selon le modèle de Langmuir [63].

7.2. Isotherme de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est une approche empirique qui décrit l'adsorption des substances sur une surface solide, en particulier dans des systèmes où l'énergie d'adsorption varie de manière hétérogène. Ce modèle est couramment utilisé pour étudier l'adsorption de composés organiques, en particulier sur des matériaux comme le charbon actif. Contrairement à d'autres modèles tels que celui de Langmuir, qui suppose une surface d'adsorption homogène, le modèle de Freundlich prend en compte une distribution variée des énergies d'adsorption sur la surface de l'adsorbant [64].

Hypothèses principales du modèle :

- 1) Formation de multicouches : Le modèle suppose que l'adsorption des molécules peut se produire en plusieurs couches sur la surface de l'adsorbant. Cela implique que les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents, ce qui conduit à la formation de couches successives d'adsorbant comme figure dans la figure II.7.
- 2) Absence de saturation : Le modèle de Freundlich ne prévoit pas de limite à la quantité de substance qui peut être adsorbée, contrairement à d'autres modèles comme celui de Langmuir, où la saturation des sites d'adsorption est un facteur clé.
- 3) Interactions entre les molécules adsorbées : Il prend en compte l'influence des interactions entre les molécules adsorbées, ce qui peut affecter la manière dont les molécules se distribuent sur la surface de l'adsorbant.
- 4) Hétérogénéité des énergies d'adsorption : Le modèle suppose que les énergies d'adsorption ne sont pas uniformes à travers la surface de l'adsorbant. Cette hétérogénéité des sites d'adsorption signifie que les molécules adsorbées peuvent interagir de manière différente en fonction de leur position sur la surface [64].

L'isotherme de Freundlich s'écrit sous la forme suivante :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

Où :

q_e : la quantité de substance adsorbée à l'équilibre.

K_f : une constante spécifique au système qui mesure la capacité d'adsorption.

C_e : la concentration de la substance dans la phase liquide à l'équilibre.

$1/n$: un paramètre qui décrit l'intensité de l'adsorption.

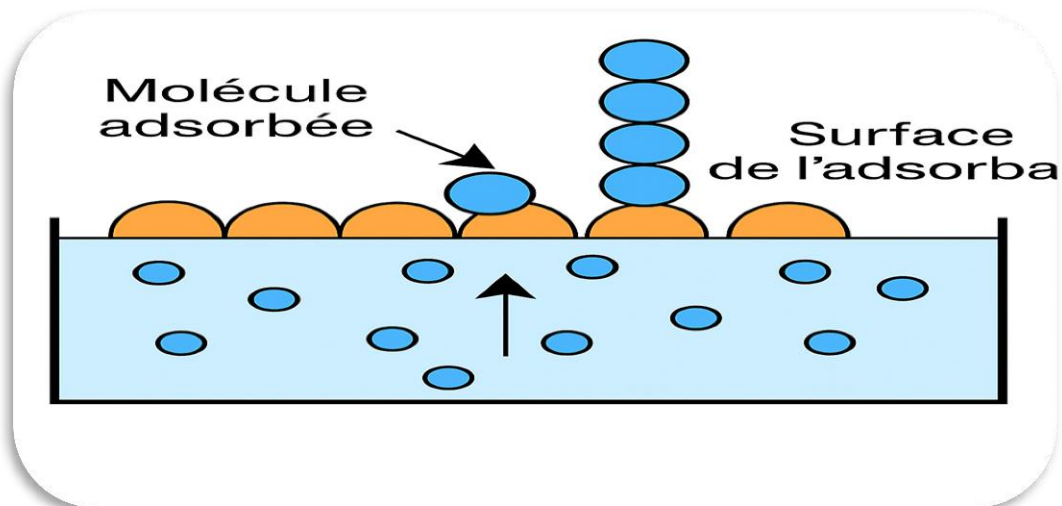


Figure II.7: mécanisme d'adsorption selon le modèle de Freundlich [64].

7.3. Isotherme de Temkin :

Le modèle de Temkin repose sur l'hypothèse que l'énergie d'adsorption diminue de manière linéaire avec l'augmentation de la couverture de surface, en raison des interactions adsorbant-adsorbat. Ainsi, ce modèle tient compte des effets indirects dus à l'accumulation de molécules adsorbées, ce qui le rend plus représentatif de certains systèmes réels [65].

L'expression mathématique de l'isotherme de Temkin est donnée par :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (K_T C_e) \quad (6)$$

Où : q_e : la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g).

C_e : la concentration du soluté en phase liquide à l'équilibre (mg/L).

R : la constante universelle des gaz (8.314 J / mol·K).

T : la température absolue (K).

K_T : la constante d'équilibre de Temkin (L/g).

b : un paramètre lié à l'énergie de liaison.

8. Modélisation des cinétiques d'adsorption :

La modélisation cinétique joue un rôle crucial dans l'étude des processus d'adsorption, car elle permet de comprendre les mécanismes sous-jacents ainsi que de prédire les taux d'adsorption dans diverses conditions expérimentales. Elle est aussi essentielle pour le dimensionnement des systèmes de traitement à grande échelle. En analysant la vitesse d'adsorption d'un polluant sur un adsorbant, on peut déterminer si le processus est contrôlé par la diffusion externe, interne, ou par des réactions de surface [66].

8.1. Modèle du pseudo-premier ordre : le modèle du pseudo-premier ordre, proposé initialement par Lagergren en 1898, repose sur l'idée que la vitesse d'adsorption est liée à la

quantité de soluté restant en solution à un moment donné [67]. L'équation différentielle de base est la suivante :

$$dq_t = k_1 (q_e - q_t) \quad (7)$$

Après intégration (sous les conditions initiales $q_t=0, t = 0$ à $t=0$) :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_1 t \quad (8)$$

Où : q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

k_1 : constante de vitesse (min^{-1})

8.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre :

Ce modèle, développé par Ho et McKay (1999), suppose que la vitesse d'adsorption dépend du carré de la différence entre la quantité à l'équilibre et celle à un instant donné, suggérant un mécanisme de chimisorption [68].

$$\text{L'équation de base est : } dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

$$\text{L'intégration donne : } t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (10)$$

Où : k_2 : constante de vitesse ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

Ce modèle fournit souvent une excellente adéquation aux données expérimentales, notamment dans les cas où la chimisorption est prédominante.

8.3. Modèle de diffusion intra particulaire :

Ce modèle, proposé par Weber et Morris (1963), considère que la diffusion du soluté à l'intérieur des pores de l'adsorbant peut être l'étape limitante [69].

L'équation est la suivante :

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (11)$$

Où :

k_{id} : constante de diffusion intraparticulaire.

C : effet de la couche limite.

Interprétation :

- 1) Si la droite passe par l'origine → la diffusion intraparticulaire est dominante.
- 2) Sinon → d'autres processus (comme la diffusion externe) sont impliqués.

8.4. Modèle d'Elovich

Ce modèle est souvent utilisé pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Il repose sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption diminue exponentiellement avec l'augmentation de la couverture de surface [70]. L'équation est donnée par :

$$dq_t / dt = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (12)$$

$$\text{Après intégration : } q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln t \quad (13)$$

Où : α : vitesse initiale d'adsorption.

β : constante liée à l'énergie d'activation.

9. Etude thermodynamique :

L'étude thermodynamique de l'adsorption permet d'élucider les mécanismes qui régissent les interactions entre adsorbé et adsorbant. Elle fournit des données essentielles sur la spontanéité du processus, ainsi que sur la nature endothermique ou exothermique de l'adsorption et les variations d'entropie associées [71]. De telles informations sont indispensables dans des applications variées, notamment le traitement des eaux usées, la purification de l'air, ou la séparation de composés chimiques. Les paramètres thermodynamiques classiques étudiés dans les processus d'adsorption :

L'énergie libre de Gibbs standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° , l'entropie standard ΔS° , le coefficient de distribution K_d [72].

Ces paramètres sont dérivés à partir des constantes d'équilibre obtenues à différentes températures.

9.1. Coefficient de distribution K_d :

Le coefficient de distribution K_d est défini comme le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e (mg/g) et la concentration à l'équilibre C_e (mg/L) :

$$K_d = q_e / C_e \quad (14)$$

Ce paramètre est utile pour comparer l'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbé donné à température constante. Une valeur élevée de K_d indique une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé [65].

9.2. Énergie libre de Gibbs :

$$\text{L'énergie libre de Gibbs est calculée selon l'équation : } \Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (15)$$

Où :

R : est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol•K).

T : la température absolue en kelvin.

K_c : la constante d'équilibre d'adsorption, déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir ou Freundlich [73].

9.3. Enthalpie et Entropie :

Les paramètres ΔH° et ΔS° sont déduits à partir de la relation de van 't Hoff :

$$\ln K_c = (-\Delta H^\circ / RT) + (\Delta S^\circ / R) \quad (16)$$

En représentant graphiquement $\ln K_c$ en fonction de $1/T$, la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer respectivement ΔH° et ΔS° [74].

Interprétation Thermodynamique :

$\Delta G^\circ < 0$ → adsorption spontanée.

$\Delta H^\circ > 0$ → processus endothermique.

$\Delta H^\circ < 0$ → processus exothermique.

$\Delta S^\circ > 0$ → augmentation du désordre à l'interface solide/liquide, souvent associée à une désorganisation des molécules d'eau autour de l'adsorbant [75].

Etude expérimentale

Chapitre III

Méthodes et matériels

1. Réactifs utilisés :

1.1. La biomasse végétale :

Depuis des siècles, cette biomasse végétale est utilisée dans les régions méditerranéennes pour ses vertus médicinales, aromatiques et symboliques (figure III.1). Les civilisations antiques l'employaient pour ses effets anti-inflammatoires et antiseptiques. Elle est également utilisée en cuisine et en cosmétique, notamment pour la production de parfums et d'huiles essentielles. Son bois a aussi trouvé des applications artisanales.

Plus récemment, des recherches ont démontré son potentiel dans le **traitement des eaux**. Grâce à ses propriétés d'adsorption, elle permet d'éliminer des polluants, tels que les métaux lourds, et améliore la qualité de l'eau, offrant ainsi une solution écologique et durable dans les zones où les technologies de filtration sont limitées.



Figure III.1: image de biomasse végétale.

1.2. Contaminant étudié :

Le vert de malachite (VM) a été utilisé dans cette étude en tant que colorant cationique appartenant à la famille des colorants triarylméthane. Sa formule chimique est : chlorure de [N-(((diméthylamino)-4-phényl)phénylméthylène)-4-cyclohexadiène-2,5ylidène-1]-N-méthylméthanaminium) (figure III.2). Il possède une masse molaire de 364,911 g/mol et une pureté supérieure à 94 %. Les solutions de vert de malachite ont été préparées en dissolvant une quantité appropriée du colorant dans de l'eau distillée.

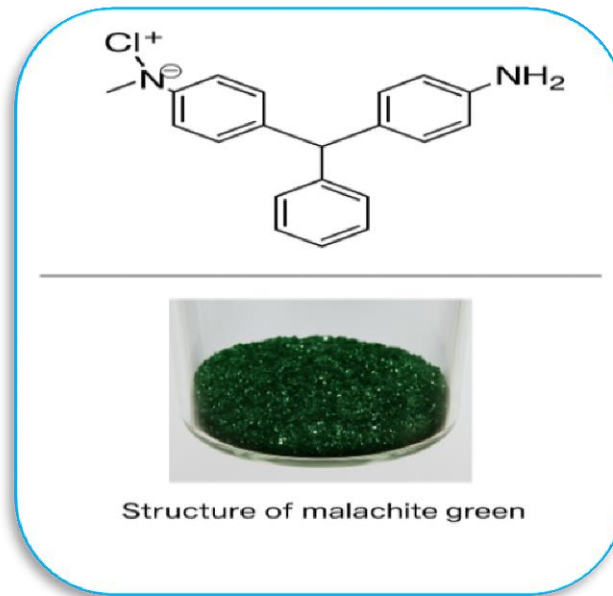


Figure III.2: la structure chimique du vert de malachite.

2. Matériels et méthodes utilisés :

2.1. pH - mètre :

Le pH-mètre est un appareil utilisé pour mesurer le pH (l'acidité ou la basicité) d'une solution (figure III.3).



Figure III.3: une image de pH – mètre.

Principe :

Le pH-mètre fonctionne sur la base d'un capteur électrochimique appelé électrode combinée. L'électrode mesure la différence de potentiel entre une électrode de référence et une électrode de mesure, qui est influencée par la concentration des ions hydrogène (H^+) dans la solution.

Cette différence de potentiel est ensuite convertie en une valeur de pH à l'aide d'une courbe de **calibration**. Le pH-mètre détermine la concentration en ions hydrogène ($[H^+]$) et calcule la valeur du pH en fonction de la relation logarithmique :

$$\text{pH} = -\log [H^+] \quad (17)$$

2.2. Spectrophotomètre FTIR :

Le spectrophotomètre FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer) est un instrument utilisé pour obtenir des informations sur la structure chimique d'une substance en fonction de son interaction avec les rayonnements infrarouges (IR).

Principe :

- 1) Le spectromètre FTIR fonctionne sur le principe de la transformation de Fourier. Lorsqu'une substance est exposée à un faisceau de lumière infrarouge, les molécules absorbent certaines longueurs d'onde spécifiques en fonction de leurs vibrations internes.
- 2) Le transformateur de Fourier convertit les signaux obtenus à partir de ces vibrations (temps) en un spectre de fréquence (fréquence de vibration), fournissant une analyse détaillée de la structure chimique de la substance.

2.3. Spectrophotomètre UV-Visible:

Le spectrophotomètre UV-Visible est utilisé pour mesurer l'absorbance d'une substance dans la région des rayons ultraviolets (UV) et de la lumière visible (figure III.4). Il permet l'analyse quantitative des solutions.



Figure III.4: une image du Spectrophotomètre UV-Visible.

Principe :

-Le spectrophotomètre UV-Visible repose sur le principe de la loi de Beer-Lambert, selon laquelle l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration du soluté, à la longueur du chemin optique et à l'absorbance molaire de la substance à une longueur d'onde donnée selon l'équation suivante :

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (18)$$

Où :

A: est l'absorbance, autrefois appelée densité optique (D.O) (sans unité).

ϵ : est le coefficient d'absorption molaire, c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. (ϵ est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

c: est la concentration de la solution ($mol \cdot L^{-1}$).

l: est la longueur du trajet de la lumière en cm.

2) Le spectrophotomètre émet de la lumière à des longueurs d'onde spécifiques, et le détecteur mesure la quantité de lumière absorbée par l'échantillon. Cela permet de déterminer la concentration de la substance d'intérêt dans la solution.

3. Caractérisation de l'adsorbant :

Les techniques analytiques employées pour la caractérisation comprennent :

- la mesure du pH au point de charge nulle (pH_{pcz}).
- la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

3.1. pH de la charge du point zéro (pH_{pcz}) :

Le point de charge zéro (pH_{pcz}) a été déterminé selon la méthode proposée par Noh et Schwarz [76]. Pour cela, 0,15 g de biomasse ont été introduits dans des flacons coniques contenant 50 ml d'une solution de NaCl à 0,01 M, utilisée comme électrolyte inerte. Le pH initial de ces solutions a été ajusté dans une plage allant de 2 à 12 à l'aide de solutions de HCl ou de NaOH à 0,1 M. Les suspensions ainsi préparées ont été soumises à une agitation mécanique constante et maintenues à température ambiante pendant 48 heures. À l'issue de cette période, le pH final de chaque suspension a été mesuré.

Le pH_{pcz} correspond à la valeur de pH à laquelle la surface de l'adsorbant ne présente aucune charge nette, c'est-à-dire ni positive ni négative. Ce paramètre est crucial, car il conditionne l'interaction électrostatique entre les sites actifs de l'adsorbant et les espèces ioniques en solution. Pour le déterminer, on trace la courbe du pH final en fonction du pH initial. Le point d'intersection entre cette courbe et la droite d'équation $pH_{final} = pH_{initial}$ indique la valeur du pH_{pcz} .

Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pcz} , la surface de l'adsorbant est majoritairement chargée positivement. À l'inverse, à des pH supérieurs au pH_{pcz} , la surface devient globalement négative. Ainsi, l'efficacité de l'adsorption dépend non seulement de la nature du polluant (cationique ou anionique), mais aussi de la position du pH de la solution par rapport au pH_{pcz} :

-Si le polluant est de nature cationique, un pH inférieur au pH_{pcz} entraîne une répulsion électrostatique qui limite l'adsorption, tandis qu'un pH supérieur favorise l'attraction et augmente la capacité d'adsorption.

-Inversement, si le polluant est anionique, l'adsorption est favorisée à $pH < pH_{pcz}$ et réduite à $pH > pH_{pcz}$ [77].

3.2. Spectroscopie IRTF :

Les échantillons ont été préparés en les incorporant à 1 % en masse dans du bromure de potassium (KBr) finement broyé, afin de former des pastilles homogènes. Ce mélange a ensuite été comprimé sous haute pression à l'aide d'une presse hydraulique pour obtenir des pastilles translucides adaptées à l'analyse en spectroscopie infrarouge. Les pastilles obtenues ont été soigneusement fixées sur un support spécifique, placé à l'intérieur de la chambre de mesure du spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). L'enregistrement des spectres infrarouges a été effectué dans la plage de longueurs d'onde allant de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} , permettant d'obtenir une bonne discrimination des bandes d'absorption caractéristiques des différentes liaisons chimiques présentes dans les échantillons.

Chapitre IV

Résultats et discussions

1. Caractérisation de l'adsorbant :

1.1. PH_{pzc} :

Le pH au point de charge nulle (pH_{pzc}) constitue un paramètre physico-chimique déterminant dans l'étude des mécanismes d'adsorption, en particulier lorsqu'ils font intervenir des interactions électrostatiques [77]. Il correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle, c'est-à-dire que les charges positives et négatives présentes en surface s'équilibrent.

La détermination expérimentale du pH_{pzc} a été effectuée à partir de la méthode d'intersection des courbes du pH initial et du pH final, conduisant à une valeur de 6,5. Lorsque le pH du milieu est supérieur à cette valeur, la surface de l'adsorbant se trouve majoritairement chargée négativement en raison de la déprotonation des groupes fonctionnels acides. Cette configuration favorise l'interaction électrostatique attractive avec le vert de malachite (VM), un colorant cationique, et améliore par conséquent la capacité d'adsorption. À l'inverse, pour des pH inférieurs au pH_{pzc}, la surface de l'adsorbant tend à devenir globalement positive, ce qui engendre des forces de répulsion électrostatiques vis-à-vis du colorant également chargé positivement, limitant ainsi l'efficacité de l'adsorption.

Ces observations permettent de conclure que le processus d'adsorption du VM est largement influencé par des interactions électrostatiques entre les sites actifs négativement chargés de la surface de l'adsorbant et les ions du colorant. Par ailleurs, le pH mesuré du mélange adsorbant-colorant étant de 6,3, soit très proche du pH_{pzc} (6,5), il a été jugé inutile d'ajuster le pH lors des expériences ultérieures.

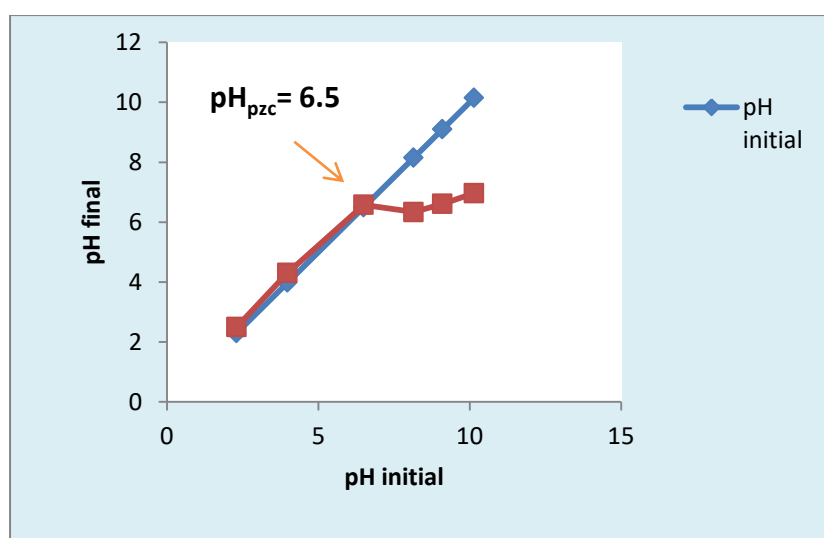


Figure IV.1: Représentation graphique du pH_{pzc} de l'adsorbant

1.2. IRTF :

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge constitue un outil analytique essentiel pour l'obtention d'informations structurales sur les matériaux, notamment à travers l'identification des principaux groupes fonctionnels. Ces derniers peuvent subir des modifications à la suite de traitements chimiques ou physiques, ou résulter d'interactions de surface lors de l'adsorption de polluants [78].

Dans cette étude, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été employée afin d'identifier les groupes fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant, susceptibles de jouer un rôle dans le processus d'adsorption du vert de malachite (VM). Cette technique est particulièrement appropriée pour détecter des fonctions chimiques telles que les hydroxyles, carboxyles, amines, etc., reconnues pour leur aptitude à interagir avec divers polluants.

Le spectre infrarouge obtenu pour l'adsorbant est présenté à la **Figure IV.2**. Une large bande observée à $3338,78\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration d'élongation des groupes hydroxyle (O–H) et/ou des amines primaires ($-\text{NH}_2$), typiquement situés entre 3000 et 3500 cm^{-1} [79, 80, 81]. Des pics nets apparaissant à $2916,37\text{ cm}^{-1}$ et $2848,88\text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons C–H aliphatiques.

Un pic intense à $1620,21\text{ cm}^{-1}$ est associé à l'élongation des liaisons C=C dans les structures aromatiques ainsi qu'aux vibrations caractéristiques des groupes carboxylates ($-\text{COO}^-$). Un signal de faible intensité à $1529,55\text{ cm}^{-1}$ reflète la déformation des liaisons N–H des amines secondaires. Un autre pic, de moyenne intensité, est observée à $1444,68\text{ cm}^{-1}$ et correspond à la vibration d'élongation de la liaison C–O des groupes carboxyles. Le signal à $1369,46\text{ cm}^{-1}$ est attribué à la présence de fonctions phénoliques.

La bande à $829,39\text{ cm}^{-1}$ indique la présence de groupes C–H en position hors plan, tandis que les signaux à $1368,46\text{ cm}^{-1}$ et $1236,37\text{ cm}^{-1}$ pourraient être liés à l'élongation symétrique des groupes $-\text{COO}$, à des déformations $-\text{CO}$ et à des vibrations $-\text{OH}$ dans les acides carboxyliques [36]. Le pic situé à $1037,70\text{ cm}^{-1}$ est associé aux vibrations de déformation de la liaison C–O dans les groupes carboxyliques et alcooliques [79].

Enfin, les bandes observées à $673,16\text{ cm}^{-1}$ et 520 cm^{-1} sont caractéristiques des déformations hors plan des liaisons C–H dans les composés aromatiques. Les nombres d'onde à $1145,72$ et $1107,14\text{ cm}^{-1}$ sont quant à eux imputables à la présence de groupes CO ou CN, voire à certains composés glucidiques. Ainsi, l'analyse spectroscopique (Figure IV.2) met en évidence la présence de groupes hydroxyle, amino et carbonyle en surface de l'adsorbant, lesquels peuvent constituer des sites actifs pour l'adsorption du polluant.

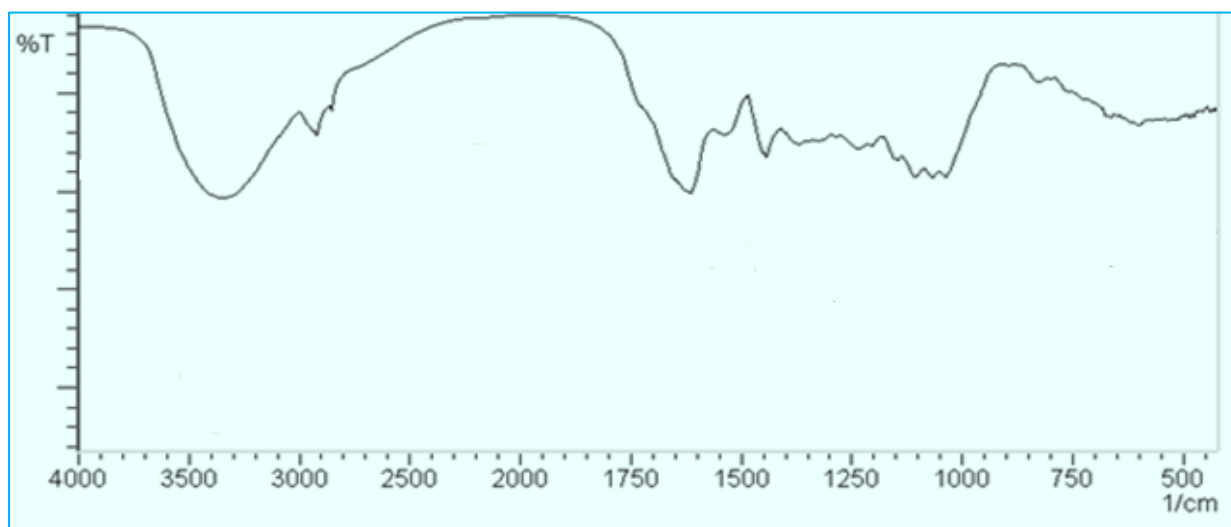


Figure IV.2: Spectres FTIR de l'adsorbant.

2. Détermination de la courbe d'étalonnage de VM :

2.1. Préparation des solutions du colorant :

Une solution mère de 100 mg/L a été préparée en dissolvant 100 mg de vert de malachite (VM) dans 1 litre d'eau distillée.

À partir de cette solution mère, une série de dilutions a été réalisée afin d'obtenir des solutions de concentrations comprises entre 0 et 6 mg/L.

2.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Les analyses des solutions filles ont été réalisées par spectrophotométrie. La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) a été déterminée par un balayage automatique dans la plage de 400 à 600 nm. La valeur obtenue pour le vert de malachite (VM) est de 617 nm.

À cette longueur d'onde ($\lambda_{\max} = 617$ nm), une courbe d'étalonnage a été établie en traçant l'absorbance en fonction de la concentration, pour des solutions de 0 à 6 mg/L.

Les résultats sont présentés dans le tableau IV.1 et illustrés graphiquement (Figure IV.3).

Tableau IV.1: Etablissement de la courbe d'étalonnage du VM.

Echantillon	1	2	3	4	5	6
Concentration (mg/L)	0	1	2	3	4	5
Abs	0	0.136	0.275	0.425	0.574	0.684

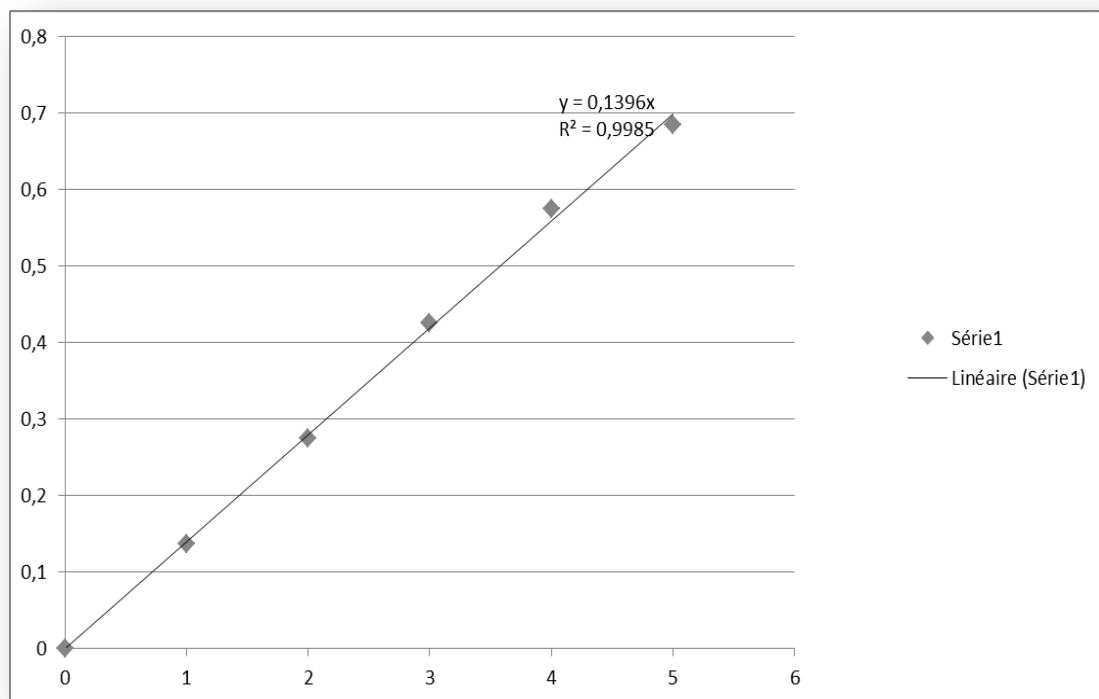


Figure IV.3: courbe d'étalonnage du VM.

La courbe obtenue est une droite, traduisant une relation linéaire entre l'absorbance (A) et la concentration (C) en vert de malachite. Le coefficient de corrélation linéaire $R^2=0,998$ indique une **excellente** corrélation entre les deux grandeurs, ce qui valide la fiabilité des mesures et le bon ajustement du modèle.

L'équation de la droite d'étalonnage est : $A=0,1396 \times C$ (19).

Cette équation peut être utilisée pour déterminer la concentration de solutions inconnues de vert de malachite à partir de leur absorbance mesurée à la longueur d'onde maximale.

3. L'effet de certains paramètres sur l'adsorption de VM :

3.1. Impact de la dose d'adsorbant sur le rendement du processus d'adsorption :

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (IV.2) et illustrés graphiquement dans la figure (IV.4) :

Tableau IV.2: impact de la dose de la matière sur l'adsorption du VM ($C_0 = 100$ mg/l).

La masse(g)	La dose (mg/L)	Abs	C_{eq}	Taux d'élimination(%)
0.2	4	0.521	3.7320	96,2679083

0.3	6	0.289	2.0702	97,9297994
0.4	8	0.116	0.8309	99,1690544
0.5	10	0.067	0.4799	99,520057
0.6	12	0.037	0.2650	99,734957
0.7	14	0.037	0.2650	99,734957
0.8	46	0.038	0.2722	99,7277937
0.9	18	0.039	0.2793	99,7206304

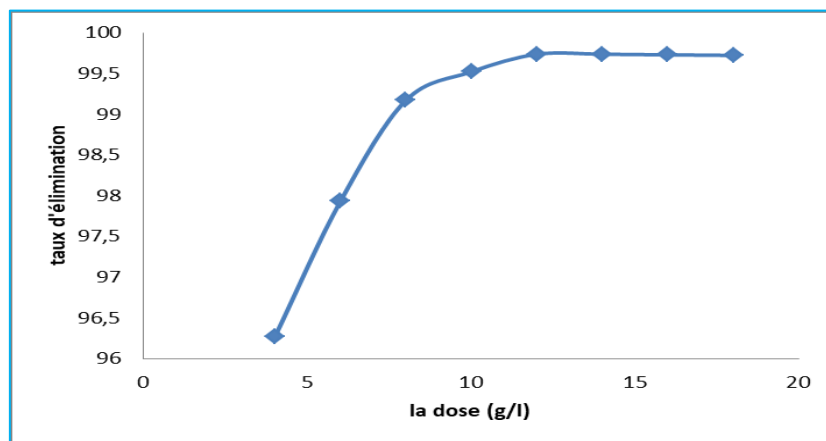


Figure IV.4: représentation graphique de L'impact de la dose du déchet végétal sur l'adsorption du VM.

La figure (IV.4) montre qu'une augmentation dans la masse de l'adsorbant cause une augmentation du taux d'élimination. Le taux maximal d'adsorption du VM est atteint pour une dose de bio adsorbant égale à 8 g/l, correspondant à une masse d'adsorbant égale à 0,4 g pour 50 ml de la solution VM. Par conséquent, on va utiliser cette dose pour toutes les expériences d'adsorption suivantes.

3.2. Impact de temps de contact avec l'adsorbant :

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau(IV.3) et illustrés graphiquement dans la figure (IV.5).

Tableau IV.2: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du GV par la biomasse ($C_0=100$ mg/l).

Temps	Abs	C_{eq}	%
10	0.42	3,00859599	96,991404
20	0.224	1,60458453	98,3954155
30	0.115	0,82378223	99,1762178

40	0.071	0,50859599	99,491404
50	0.055	0,39398281	99,6060172
60	0.038	0,2722063	99,7277937
70	0.038	0,2722063	99,7277937
80	0.041	0,29369628	99,7277937

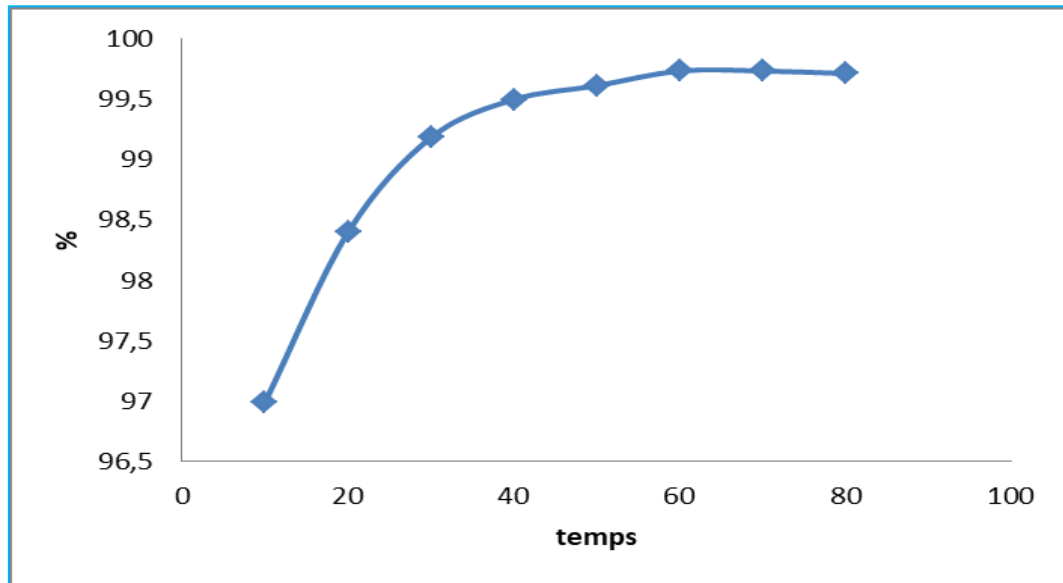


Figure IV.5: Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps de contact.

On observe que le taux d'élimination augmente avec le temps jusqu'à atteindre un plateau de saturation, indiquant que l'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbé est atteint. Le temps requis pour parvenir à cet équilibre est de 30 minutes. Par conséquent, toutes les expériences d'adsorption ultérieures seront réalisées avec un temps de contact adsorbant/adsorbé fixé à 30 minutes, jugé suffisant pour ce système.

3.3. Impact de pH sur le processus d'adsorption :

Les résultats relatifs à l'influence du pH sur l'adsorption du VM par la biomasse sont présentés dans le tableau (IV.4) et illustrés dans la figure (IV.6).

Tableau IV.4: L'impact du pH sur l'adsorption du VM par la biomasse ($C_0=100$ mg/l).

Ph	Abs	C_{eq}	%
3,5	0.435	3,11604585	96,8839542
4,5	0.1	0,71633238	99,2836676
5,2	0.065	0,46561605	99,534384
6.6	0.037	0,26504298	99,734957

7.5	0.04	0,28653295	99,713467
8.5	0.042	0,3008596	99,6991404

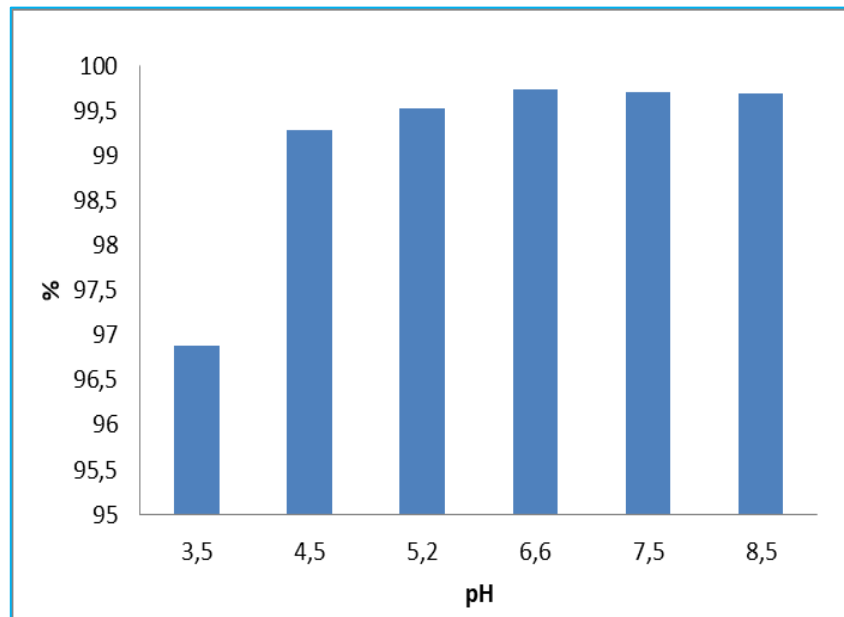


Figure IV.6 : l'impact de pH sur l'adsorption du VM.

Le pH de la solution, en influençant la surface du bioadsorbant, permet de déterminer sa charge superficielle ainsi que le degré d'ionisation (spéciation) du colorant [82]. Il joue également un rôle important dans la stabilité de la structure du vert de malachite (VM) et dans l'intensité de sa couleur. La **Figure(IV.6)** illustre l'effet du pH sur l'élimination du colorant, dans une plaque de pH comprise entre 3 et 9. Les expériences ont été réalisées avec 50 ml de solution contenant $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de bioadsorbant et $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de VM, tandis que les autres paramètres ont été maintenus constants (température : $20 \text{ }^\circ\text{C}$, vitesse d'agitation : 300 tr/min, temps de contact : 5 min).

Le taux maximal d'élimination (**99,73 %**) est observé à un pH de **6,6**. L'adsorption augmente avec l'élévation du pH, principalement en raison de la déprotonation des sites actifs du bioadsorbant, ce qui réduit la densité de charge positive en surface et favorise ainsi l'interaction avec les molécules colorantes, augmentant l'efficacité de la bio adsorption.

3.4. Effet de la force ionique sur l'adsorption du VM :

Les charges portées par la surface de l'adsorbant peuvent être modifiées par la présence d'espèces ioniques telles que les chlorures, nitrates, carbonates ou sulfates, souvent présentes dans les rejets d'eaux usées des industries textiles. Ces ions peuvent provoquer divers effets tels que l'effet d'écran, la rétention, l'inhibition ou encore le piégeage (scavenging), altérant ainsi l'efficacité de la bio adsorption. En effet, la diversité et la concentration en sels dissous

dans ces effluents industriels génèrent une force ionique significative, susceptible d'influencer négativement le mécanisme d'adsorption [78]. Afin d'évaluer l'impact de cette force ionique, des expériences ont été réalisées en présence de NaCl à différentes concentrations (de 0,01 à 0,2 mol·L⁻¹).

La Figure (IV.7) illustre l'effet inhibiteur de l'augmentation de la force ionique sur l'adsorption du vert de malachite (VM) par le bioadsorbant.

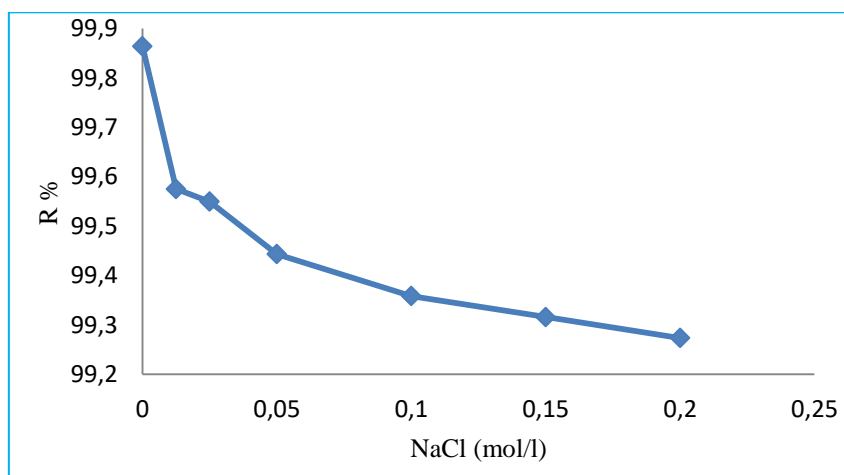


Figure IV.7: Influence de la concentration de NaCl sur l'adsorption du VM ($C_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), dose (6 g·L⁻¹); temps de contact : 5 min ; température : 293 K; vitesse d'agitation:300trs/min).

L'augmentation de la concentration en sel (de 0,0125 à 0,2 mol·L⁻¹) entraîne une légère diminution du taux d'élimination du colorant, passant de 99,86 % à 99,27 %. Ce déclin de l'efficacité d'adsorption avec l'élévation de la concentration en NaCl suggère une influence modérée de la force ionique. Néanmoins, cet effet n'est perceptible qu'à des concentrations relativement élevées (au-delà de 0,73 g), ce qui confirme la bonne performance du bioadsorbant même en milieu salin. Cette résistance à la compétition ionique peut être attribuée à l'interaction relativement faible entre les cations Na⁺ et les sites actifs, laissant ainsi les ions VM majoritairement accessibles à l'adsorption [78].

3.5. Effet de la température et détermination des paramètres thermodynamiques:

Le tableau (IV.5) et la figure (IV.8) résument les résultats obtenus.

Tableau IV.5: l'effet de température sur l'adsorption du VM.

Température(k)	Abs	C _{eq}	%
313	0,0456	0,32664756	99,6733524
323	0,057	0,40830946	99,5916905
333	0,069	0,49426934	99,5057307

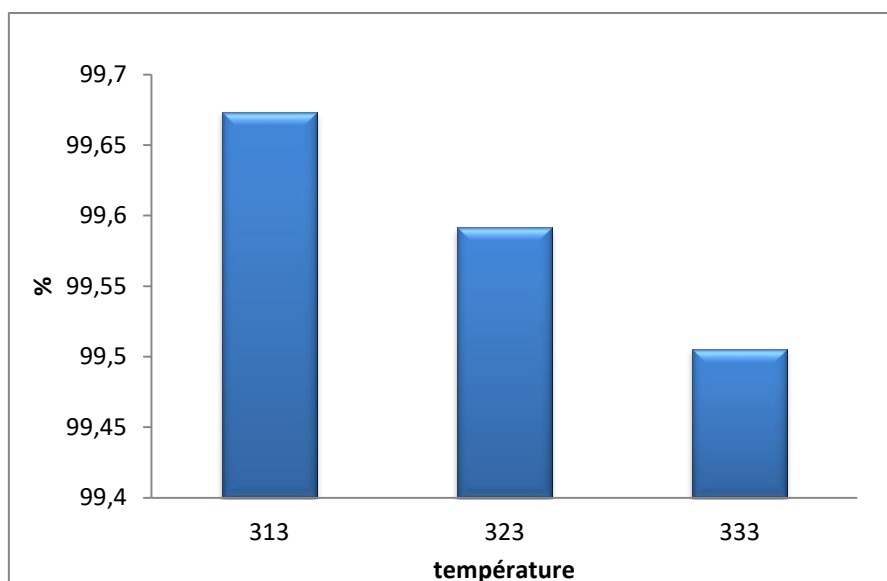


Figure IV.8 : représentation graphique de l'évaluation de la température sur l'adsorption de VM.

Les paramètres thermodynamiques permettent de savoir si le processus d'adsorption est favorable ou non et pour évaluer l'effet de la température sur l'adsorption du colorant VM.

ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 ont été obtenus à partir des données expérimentales tableau IV.6 et figure IV.9 aux températures 313K, 323K et 333K en appliquant les équations 20 et 21 [83].

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (20)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (21)$$

Où :

T : est la température (K).

K_d (q_e/C_e) : est le coefficient de distribution.

R : est la constante des gaz parfait ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Tableau IV.6: Données expérimentales pour la représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1000/T$.

T	313	323	333
Abs	0,0456	0.057	0.069
C_e	0.428001	0.532722	0.644874
q_e	8.3333333	8.2889398	8.2795938
K_d	19.470330	18.559597	12.839088
1000/T	3.198882	3.0959752	3.003003
$\ln K_d$	2.9688918	2.7446776	2.5524942

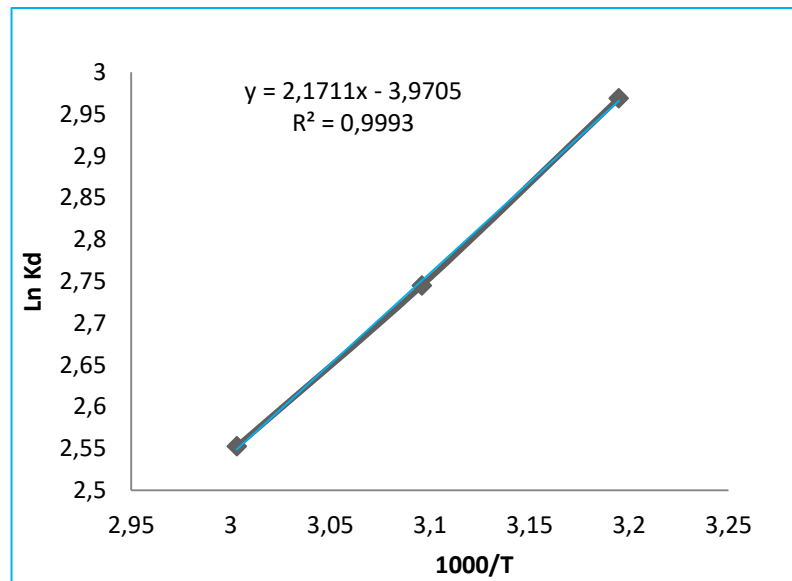


Figure IV.9: Représentation graphique de $\ln Kd$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption de VM.

La Figure (IV.9) permet d'obtenir les valeurs de ΔH_0 et ΔS_0 à partir de la pente et de son intersection respectivement. Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont présentées dans le tableau IV.7 :

Tableau IV.7: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM.

T	pente	B	ΔH	ΔS	ΔG
313	2.1711	-3.95705	-18.050525	-33.010737	-7.7181647
323	2.1711	-3.95705	-18.050525	-33.010737	-7.3880573
333	2.1711	-3.95705	-18.050525	-33.010737	-7.05795

Les valeurs négatives de ΔG_0 représentées dans le Tableau 3 indiquent que le processus d'adsorption est de nature spontanée. La valeur négative de ΔS_0 décrit la diminution du caractère aléatoire à l'interface adsorbant-solution (VM) le long de l'adsorption. La valeur négative de ΔH_0 confirme que l'adsorption du VM était un processus exothermique.

4. Etude des isothermes :

Les résultats obtenus à partir des expériences menées pour étudier les isothermes d'adsorption ont été systématiquement regroupés et présentés sous forme de données chiffrées dans le tableau (IV.8). Par ailleurs, afin de mieux visualiser et interpréter les tendances et les comportements observés, ces mêmes résultats ont été représentés de manière graphique dans la figure (IV.10).

Tableau IV.8: Les valeurs de l'isotherme du VM sur le déchet végétal.

C (mg/L)	60	80	100	125	150	175
Abs	0.033	0.035	0.037	0.084	0.13	0.135
c_{eq}	0,23638968	0,25071633	0,26504298	0,6017192	0,93123209	0,96704871
q_{eq}	4,98030086	6,64577364	8,31124642	10,3665234	12,4223973	14,5027459

C (mg/L)	200	250	300	350	400	450
Abs	0.18	0.252	0.376	0.714	0.829	0.935
c_{eq}	1,28939828	1,80515759	2,69340974	5,11461318	5,93839542	6,69770774
q_{eq}	16,5592168	20,6829035	24,7755492	28,7404489	32,838467	36,9418577

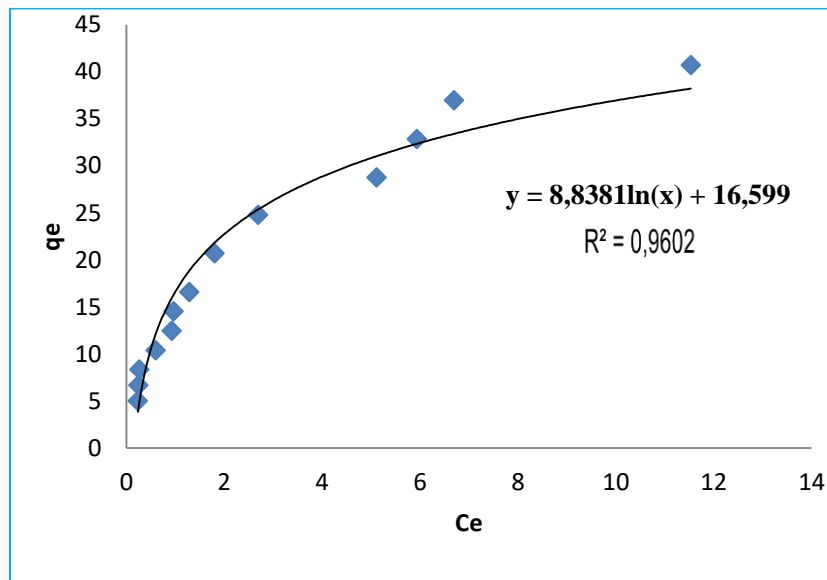


Figure IV.10: Isotherme d'adsorption du VM sur le déchet végétal.

L'étude de l'isotherme d'adsorption du vert de malachite (VM) met en évidence une adsorption initiale rapide, traduisant une forte affinité entre le colorant et les sites actifs du bioadsorbant. À mesure que la concentration en VM augmente, un ralentissement progressif du processus est observé, suggérant l'approche d'une saturation progressive des sites

disponibles. La forme de l'isotherme obtenue correspond à un type L, selon la classification de Giles, caractéristique d'une adsorption favorable sur une surface homogène sans interaction compétitive notable entre les molécules adsorbées.

4.1.Évaluation de l'adsorption selon l'isotherme de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique fréquemment utilisé pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes, où l'énergie des sites d'adsorption varie. Il permet d'évaluer la capacité d'un adsorbant à retenir un soluté à différentes concentrations d'équilibre. L'équation linéarisée du modèle s'exprime comme suit :

$$\log qe = \frac{1}{n} \log Ce + \log Kf \quad (22)$$

La validation du modèle se fait par la représentation graphique de $\log qe$ en fonction de $\log Ce$, dont la pente donne $\frac{1}{n}$ et l'ordonnée à l'origine correspond à $\log Kf$. Les résultats sont représentées dans le tableau IV.9 et la figure IV.11 :

Tableau IV.9: Les valeurs obtenues pour tracer le graphe de Freundlich.

$\log Ce$	$\log qe$
-0,6263715	0,69725558
-0,6008174	0,82254554
-0,5766837	0,91966616
-0,2206061	1,01563313
-0,0309421	1,09420542
-0,0145516	1,16145024
0,11038709	1,21903979
0,25651512	1,31561151
0,43030243	1,39402329
0,70881279	1,45849355
0,77366911	1,51638288
0,82592619	1,56751873
1,06194046	1,60965403

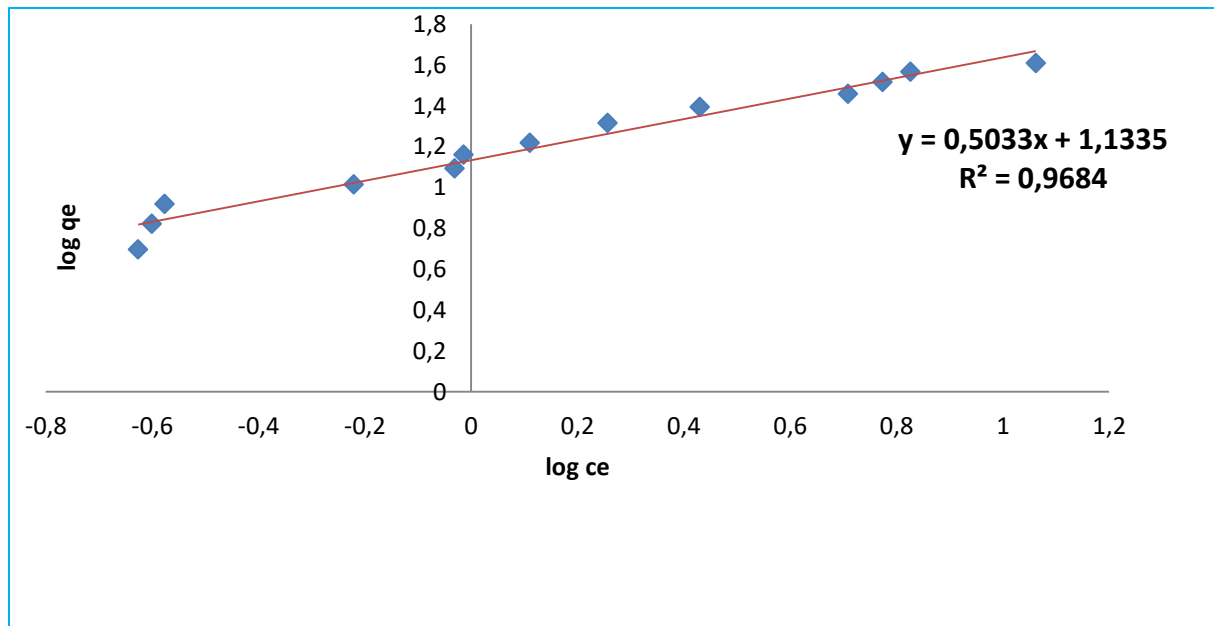


Figure IV.11: Représentation linéaire du modèle de Freundlich pour l'adsorption du VM par Le déchet végétal.

4.2.Évaluation de l'adsorption selon l'isotherme de Langmuir :

Le modèle d'adsorption de **Langmuir** postule que l'adsorption se réalise sur une surface présentant des sites actifs homogènes. Ce modèle suppose également l'absence d'interactions entre les espèces adsorbées et une surface dont l'énergie d'adsorption est uniforme.

L'équation linéaire de Langmuir est donnée par :
$$\frac{ce}{qe} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{ce}{q_{max}} \quad (23)$$

Tableau.IV.10: Les valeurs obtenues pour tracer le graphe de Langmuir.

Ce	Ce/qe
0.2363897	0.0474649
0.5207163	0.0377257
0.265043	0.0318897
0.6017192	0.0580445
0.9312321	0.074964
0.9670487	0.0666804

1.2893983	0.0778659
1.8051576	0.0872778
2.6934097	0.1087124
5.1146132	0.1779587
6.6977077	0.181304
11.532951	0.283326

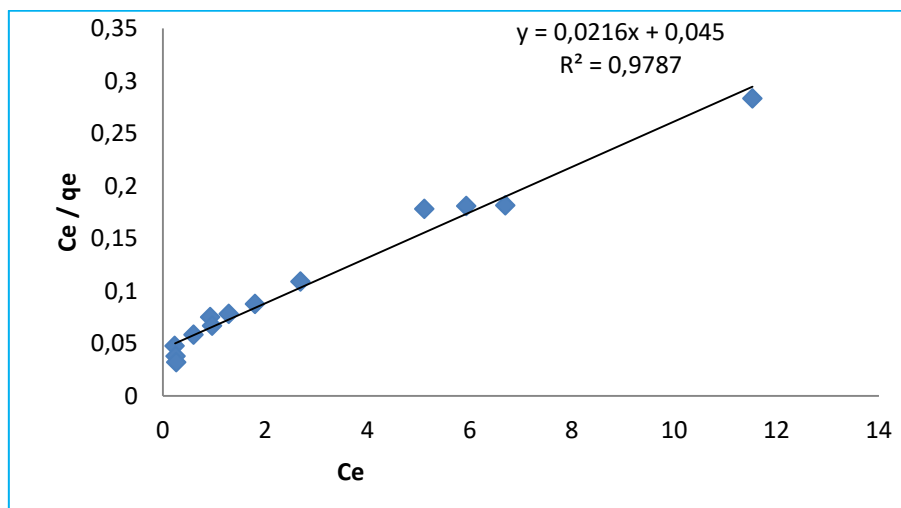


Figure IV.12 : Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l’adsorption du VM.

Les représentations graphiques des transformations linéaires des modèles de Freundlich et de Langmuir sont illustrées respectivement dans les figures (IV.11) et (IV.12). Les pentes et les ordonnées à l'origine de ces droites permettent de déterminer les paramètres caractéristiques de chaque modèle. L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans le tableau IV.11.

Tableau IV.11: Paramètres des isothermes d’adsorption de polluant VM selon les modèles Freundlich et Langmuir.

Langmuir			Freundlich		
q_{max} (mg/g)	b (l/mg)	R^2	K_f	N	R^2
33.69	0.897	0.9787	13.60	1.99	0.9684

L'évaluation des coefficients de régression met en évidence une meilleure concordance des données expérimentales avec le modèle de Langmuir par rapport à celui de Freundlich. Plus précisément, l'adsorption du vert de malachite s'ajuste au modèle de Langmuir avec un coefficient de détermination R^2 de 0,9787, traduisant une qualité d'ajustement linéaire remarquable. L'analyse des résultats obtenus révèle que la capacité maximale d'adsorption du vert de malachite par la biomasse est de l'ordre de **33,69 mg/g**.

5. Etude cinétique :

L'étude cinétique de l'adsorption du vert de malachite sur un bio-adsorbant a été réalisée à une concentration initiale de 100 mg/L afin d'évaluer la vitesse et le mécanisme d'adsorption. Deux modèles cinétiques ont été appliqués : le modèle du pseudo-premier ordre et celui du pseudo-deuxième ordre. Le modèle du pseudo-premier ordre, souvent associé à une adsorption physique, n'a pas bien représenté les données expérimentales. En revanche, le modèle du pseudo-deuxième ordre, qui suppose que la vitesse d'adsorption dépend des sites actifs disponibles et est lié à une adsorption chimique, a montré un excellent ajustement aux résultats obtenus. Le bon coefficient de corrélation obtenu avec ce modèle indique que le processus d'adsorption est principalement contrôlé par des interactions chimiques entre le vert de malachite et le bio-adsorbant. Ainsi, la cinétique de l'adsorption est mieux décrite par le modèle du pseudo-deuxième ordre, suggérant que la chimisorption est le mécanisme dominant dans ce système.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.12 et les figures IV.14 et IV.15 :

Tableau IV.12: Valeurs du test cinétique d'adsorption de VM ($C_0=100\text{mg/l}$; $q_{\text{exp}}=8.31\text{mg/g}$).

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	70	80
q_t	8.0826	8.1996	8.1996	8.2647	8.3005	8.3106	8.3106	8.316
$\text{Ln}(q_e - q_t)$	8.082	8.194	8.264	8.291	8.3	8.31	8.31	8.31
t/q_t	102373	2.4393	3.6302	4.8245	6.0240	7.2202	8.4235	9.6269

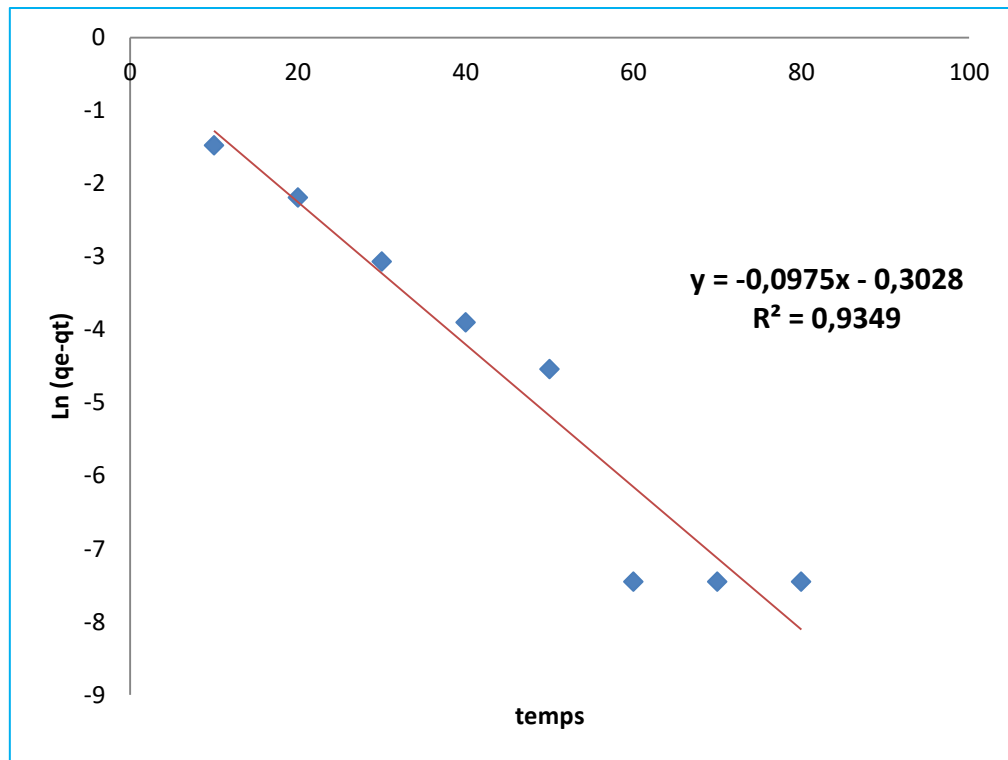


Figure IV.13: représentation graphique du modèle cinétique Pseudo premier ordre de VM.

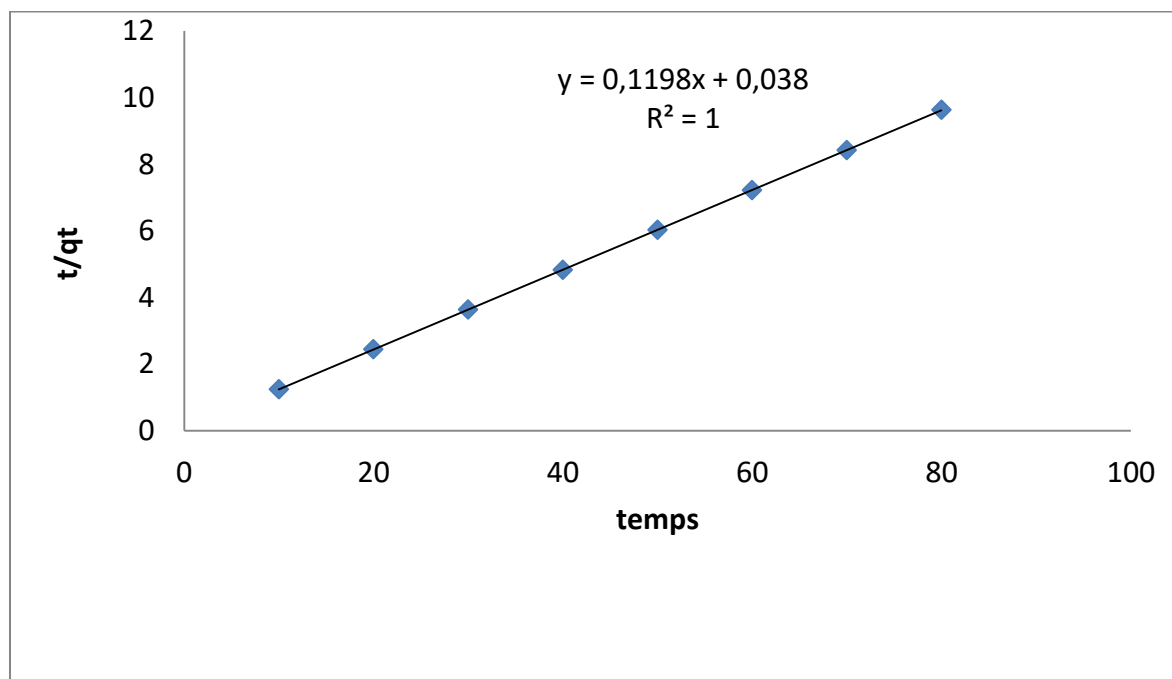


Figure IV.14: représentation graphique du modèle cinétique Pseudo deuxième ordre de VM.

Tableau IV.13: valeurs des modèles cinétique d'adsorption du VM par bio adsorbant ($q_{exp} = 8.31 \text{ mg/g}$).

Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre		
$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_2 (mg/g.min)	R^2
1.405	0.0904	0.9349	8.348	0.3775	1

L'analyse des données expérimentales révèle que le modèle cinétique du pseudo-premier ordre aboutit à un coefficient de détermination $R^2=0,9349$. Toutefois, la valeur calculée de la capacité d'adsorption ne correspond pas à la valeur expérimentale, ce qui suggère que ce modèle ne représente pas fidèlement le mécanisme d'adsorption. À l'inverse, le modèle du pseudo-deuxième ordre montre une excellente adéquation avec les données, avec un coefficient de corrélation parfait ($R^2=1$) et une valeur de q_e calculée très proche de celle observée expérimentalement. Ces résultats indiquent clairement que le processus d'adsorption du colorant par le bio adsorbant suit une cinétique de pseudo-deuxième ordre.

Conclusion :

Ce travail s'inscrit dans une démarche de valorisation de matériaux naturels de récupération, en l'occurrence un déchet végétal, à des fins de dépollution des eaux contaminées par des colorants industriels. L'étude expérimentale menée a porté spécifiquement sur l'adsorption du vert de malachite en solution aqueuse, en vue d'évaluer l'efficacité de cette biomasse comme bio adsorbant. Les résultats obtenus ont permis de dégager plusieurs points essentiels :

L'adsorption du colorant est fortement influencée par des paramètres tels que le pH de la solution, la concentration initiale du vert de malachite, la masse de l'adsorbant, la température et le temps de contact. Ces facteurs conditionnent l'efficacité globale du processus d'élimination du polluant. Le processus d'adsorption se caractérise par une cinétique rapide au cours des premières minutes de contact, avec l'atteinte d'un état d'équilibre après environ 30 minutes. Ce comportement traduit une bonne accessibilité des sites actifs de la surface de l'adsorbant. Le pH optimal pour une adsorption maximale se situe dans la zone légèrement basique ($\text{pH} > 6$), indiquant une forte interaction entre le colorant cationique et les groupes fonctionnels de la biomasse.

L'ajustement des données expérimentales aux modèles cinétiques a montré que le modèle du pseudo-deuxième ordre décrit le mieux le mécanisme d'adsorption, suggérant que le phénomène est contrôlé par des interactions chimiques spécifiques.

L'étude des isothermes d'adsorption a révélé que les données expérimentales s'ajustent au modèle de Langmuir, indiquant une adsorption en monocouche sur des sites homogènes. La capacité maximale d'adsorption obtenue est de $q_{\text{max}}=33.69 \text{ mg/g}$ (à préciser selon les résultats expérimentaux).

Enfin, les paramètres thermodynamiques calculés ont mis en évidence que le processus est exothermique, spontané et accompagné d'une augmentation du désordre à l'interface solide-liquide, ce qui confirme la faisabilité de l'adsorption dans des conditions ambiantes.

En somme, les résultats obtenus démontrent que la biomasse végétale étudiée constitue un matériau biosourcé prometteur pour le traitement des eaux colorées par le vert de malachite, alliant efficacité, faible coût et respect de l'environnement. Des perspectives d'optimisation à l'échelle pilote pourraient être envisagées pour une application industrielle de ce procédé.

Références bibliographiques

Références bibliographiques:

- [1] Shahidi, F., et al. (2006). Bioactive compounds in herbs and spices. *Journal of Medicinal Food*, 9(3), 435-441.
- [2] Lopez, P., et al. (2012). Antioxidant properties of some plants used in traditional medicine. *Journal of Food Science*, 77(4), 315-322.
- [3] Hassan, M., et al. (2020). Phytochemical profile and health benefits of essential oils. *Phytochemistry Reviews*, 19(1), 112-124.
- [4] Karami, M., et al. (2014). Essential oils from plants used in the perfume industry: extraction methods and biological properties. *International Journal of Cosmetic Science*, 36(5), 426-438.
- [5] Raj, P., et al. (2021). Bioremediation of water pollutants using plant-based adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 289, 112444.
- [6] Chapman, D. (1996). *Water Quality Assessments: A Guide to the Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring*. Cambridge University Press.
- [7] Meybeck, M. (2003). Global analysis of river systems: from Earth system controls to Anthropocene syndromes. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 358(1440), 1935-1955.
- [8] Metcalf & Eddy (2014). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. McGraw-Hill.
- [9] B. Jiménez, T. Asano (2008). *Water Reuse: An International Survey of Current Practice, Issues and Needs*. IWA Publishing.
- [10] UNESCO (2021). *The United Nations World Water Development Report 2021: Valuing Water*.
- [11] Cardoso, L. C., Barreto, D. W., & de Moraes, L. C. (2018). "Synthetic dyes: classification, characteristics, and toxicology." *Environmental Chemistry Letters*, 16(1), 85-104.
- [12] Khan, S., & Malik, A. (2018). "Environmental and health effects of textile industry wastewater." *Environmental Chemistry Letters*, 16(4), 123-136.
- [13] Christie, R. M. (2015). "Color Chemistry." Royal Society of Chemistry.
- [14] Hunger, K. (2003). "Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications." Wiley-VCH.
- [15] Pavia, D.L., Lamp man, G.M., Kris, G.S., & Engel, R.G. (2014). *Introduction to Spectroscopy*. Cengage Learning.

- [16] Zollinger, H. (2003). "Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments." Wiley-VCH.
- [17] Gottlieb, H. E., Kotlyar, V., & Nudelman, A. (1997). A Review of the Structures and Applications of Azo Dyes. *Chemical Reviews*, 97(6), 2049–2084.
- [18] Gottlieb, A. (2006). "Structure and applications of anthraquinone dyes." *Dyes and Pigments*, 69(2), 121-136.
- [19] Chung, King-Thom. (2016). "Azo dyes and human health: A review." *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 34(4), 233–261.
- [20] Cardoso, L. C., Barreto, D. W., & de Morais, L. C. (2018). "Synthetic dyes: classification, characteristics, and toxicology." *Environmental Chemistry Letters*, 16(1), 85-104.
- [21] Hunger, K. (2003). "Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications." Wiley-VCH.
- [22] Shore, J. (2002). "Cellulosic Dyeing." Society of Dyers and Colourists.
- [23] Yamagami, A., Kiyotaki, K., Wakabayashi, S., Egami, N., Kawano, K., Futaki, S., Imayoshi, A., & Tsubaki, K. (2022). Synthesis and Properties of V-Shaped Xanthene Dyes with Tunable and Predictable Absorption and Emission Wavelengths. *The Journal of Organic Chemistry*, 87(5), 2336–2344.
- [24] Hunger, K. (2003). *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. Wiley-vch.
- [25] Zollinger, H. (2003). *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. Wiley-vch.
- [26] Christie, R.M. (2001). *Color chemistry*. Royal society of chemistry.
- [27] Hunger, K. (2003). *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. Wiley-vch.
- [28] Trotman, E.R. (1984). *Dyeing and chemical technology of textile fibres*. Charles griffin & company.).
- [29] Venkataraman, K. (1952). *The chemistry of synthetic dyes (vol. II)*. Academic Press.
- [30] Aspland, J. R. (1997). *Textile dyeing and coloration*. American association of textile chemists and colorists.
- [31] Shore, J. (Ed.). (1995). *Colorants and auxiliaries: organic chemistry and application properties (vol. 1)*. Society of Dyers and Colourists.
- [32] Gordon, P. F., & Gregory, P. (1983). *Organic chemistry in color*. Springer-verlag.
- [33] Broadbent, A. D. (2001). *Basic principles of textile coloration*. Society of dyers and colourists.
- [34] Mellis, E. T. (1977). *Disperse Dyeing*. Society of Dyers and Colourists.

- [35] Mansour, H. B., et al. (2011). "Toxic effects of textile dyeing wastewater on freshwater microalga *Chlorella vulgaris*." *Journal of Environmental Sciences*, 23(5), 705-711.
- [36] Manahan, S. E. (1994). *Environmental Chemistry* (6th Ed.). CRC Press.
- [37] Willmott, N., et al. (1998). "The removal of color from textile wastewater using whole bacterial cells: A review." *Dyes and Pigments*, 37(1), 1-22.
- [38] Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of color from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93(1), 154-168.
- [39] Khodabakhshi, L., Jorfi, S., Ahmadi, M., & Hashemzadeh, B. (2011). Optimization of decolorization of Reactive Red 120 dye by Fenton oxidation process using response surface methodology. *Desalination*, 279(1-3), 225-231.
- [40] Saratale, R. G., Saratale, G. D., Chang, J. S., & Govindwar, S. P. (2011). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(1), 138-157.
- [41] Pandey, A., Singh, P., & Iyengar, L. (2007). Bacterial de colorization and degradation of azo dyes. *International Bio deterioration & Biodegradation*, 59(2), 73-84.
- [42] Kadhim, M. J., Alqaragholy, L. A., & Abass, S. H. (2022). Adsorption study of malachite green dye from aqueous solution using natural adsorbents. *Journal of environmental chemical engineering*, 10(1), 107094.
- [43] Technopharmchem. (2019). Technical data sheet: malachite green.
- [44] el-shafey, *e. I.* (2005). Behaviour of malachite green dye adsorption on activated carbon derived from date pits. *Water research*, 39(7), 1099–1106.
- [45] Ruthven, D.M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley-Interscience.
- [46] Atkins, P. & de Paula, J. (2014). *Physical Chemistry*, 10 editions, Oxford University Press.
- [47] Charry Prada, I. D. (2019). Modélisation et expérimentation d'un système de purification de biogaz basé sur les procédés PSA et membranes. Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- [48] Zhang, Y., Li, X., Wang, Y., Liu, X., Zhang, Y., & Zhao, X. (2024). Research progress in grapheme-based adsorbents for wastewater treatment: Preparation, adsorption properties and mechanisms for inorganic and organic pollutants. *C*, 10(3), 78.

- [49] Weber, W.J. & Morris, J.C. (1963). "Kinetics of adsorption on carbon from solution." *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31–60.
- [50] Yu, H., Li, C., Yan, J., Ma, Y., Zhou, X., Yu, W., Kan, H., Meng, Q., Xie, R., & Dong, P. (2023). A review on adsorption characteristics and influencing mechanism of heavy metals in farmland soil. *RSC Advanced*, 13(6), 3505–3519.
- [51] Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic Press.
- [52] Davis, M. E., & Kunz, R. G. (2012). *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*. Wiley-Interscience.
- [53] Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59(2-3), 203-216.
- [54] Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2-3), 220-229.
- [55] Volesky, B. (2003). *Sorption and Biosorption*. BV Sorbex.
- [56] Wang, J., & Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. *Biotechnology Advances*, 24(5), 427-451.
- [57] 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.
- [58] Foo, K.Y. & Hameed, B.H. (2010). "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems." *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10.
- [59] Sing, K. S. W., et al. (1985). "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity." *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.
- [60] Giles, C.H., McEwan, T.H., Nakhwa, S.N., & Smith, D. (1960). "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms." *Journal of the Chemical Society*, 3973–3993.
- [61] IUPAC (1985). "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity." *Pure & Applied Chemistry*, 57(4), 603–619.
- [62] Wang, J., Wang, B., Wen, Z., Zhao, N., Li, T., & Zhao, W. (2023). Adsorption Process Optimization and Adsorbent Evaluation Based on Langmuir Isotherm Model. *Langmuir*, 39(46), 16404–16414.
- [63] Das, R., Tuhi, S. D., & Zaidi, J. (2018). Adsorption. In *Carbon Nanotube-Based Adsorbent Materials for Water Purification* (pp. 1–30). Springer.

- [64] Hu, X., Wang, Y., & Li, Z. (2023). A critical review of adsorption isotherm models for aqueous contaminants: Curve characteristics, site energy distribution, and common controversies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109876.
- [65] Chu, K. H. (2021). Revisiting the Temkin Isotherm: Dimensional Inconsistency and Approximate Forms. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(35), 12999–13005.
- [66] Hasni, A. (2022). Étude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par des bio-adsorbants. Université de Mostaganem.
- [67] Lagergren, S. (1898). Zur théorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1–39.
- [68] Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465.
- [69] Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31–60.
- [70] Chien, S. H., & Clayton, W. R. (1980). Application of elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44(2), 265–268.
- [71] Boudra, H., et al. (2023). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du bleu de méthylène sur un charbon dérivé de la paille de blé. Université de Sidi Bel Abbès.
- [72] Ouali, M. S., et al. (2016). Étude de l'adsorption des colorants sur charbon actif. Mémoire de Master, Université de Bejaïa.
- [73] Bouguettoucha, A., et al. (2019). Adsorption du rouge congo sur charbon active a base de noyaux de dattes. *J. Mater. Environ. Sci.*, 10(5), 471-479.
- [74] Reffas, A. (2014). Caractérisation physico-chimique et modélisation de l'adsorption sur charbon activé. Thèse de doctorat, Université de Constantine.
- [75] Benhamou, A., et al. (2017). Adsorption du bleu de méthylène sur argile modifiée.
- [76] J. S. Noh, J. A. Schwarz, *J. Colloid. Int. Sci.* 130 (1989) 157–164.
- [77] G. A. Parks, *Surface energy and adsorption at mineral/water interfaces: an introduction*, dans 'Mineral-water interface geochemistry', par Hoch Ella M.F. and White A.F, *Reviews in mineralogy*, Mineralogical Society of America, Washington. 23 (1990) 133–176.
- [78] E. Papirer, E. Guyon, N. Perol, *Carbon*, 16 (1978) 133–140.
- [79] M. A. K. Megat Hanafiah, N. F. Mansur, W. M. N. Wan Abd Rahman, M. Ismail, *Appl. Mech. Mater.* 752-753 (2015) 251–256.
- [80] S. A. Ansari, F. Khan, A. Ahmad, *Int. J. Anal. Chem.* 2016 (2016) 1–10.
- [81] B. Meroufel, M. A. Zenasni, A. Merlin, B. George, *J. Environ. Prot.* 6 (2015) 735–743.

Références bibliographiques

[82] Z. Aksu, *Process Biochem.* 40 (2005) 997–1026.

[83] W. Zou, H. Bai, S. Gao, K. Li, *Korean J. Chem. Eng.* 30 (2013) 111–122.