



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

M^{lle} ADJADJ Hadjer

M^{lle} BRIXI Chaimaa

Sur le thème

Adsorption d'un colorant textile industriel : étude paramétrique et modélisation

Soutenu publiquement le 14 juin 2025 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BELKHOUCHE Nasr Eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr OUKEBDANE Khalil	Professeur	Université de Tlemcen	Rapporteur
Mme BENMANSOUR Yasmine	Docteur	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mme SEKKAL Rim Amina	Docteur	Université de Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2024 ~ 2025



DEDICACE

Je dédie humblement ce mémoire à toutes les âmes précieuses qui ont, de près ou de loin, accompagné ce parcours d'efforts et de persévérance.

♥ *À la mémoire de mon cher père, dont l'absence pèse mais dont l'amour et les valeurs continuent de me guider à chaque pas. Que Dieu l'accueille dans son vaste paradis*

♥ *À ma tendre et précieuse mère, lumière de ma vie, dont l'amour, la patience et le courage m'ont porté chaque jour, aucun mot ne suffira jamais à exprimer la reconnaissance que je te porte.*

♥ *À mon frère « Ismail », mon pilier, mon confident, mon plus proche compagnon de route. et à mes adorables petits frères, « Oussama » et « Adem » mes rayons de bonheur.*

♥ *Au mari de ma mère, que j'apprécie profondément pour sa bienveillance et son soutien discret.*

♥ *À mon âme sœur amicale « Kawther », véritable trésor de mon cœur, toujours présente dans mes joies comme dans mes tempêtes. Tu es la meilleure !*

♥ *À mes cousines d'amours « Imen » « Asmaa » « Ikram » « Youssra » et « Meriem » Merci d'être là, toujours.*

♥ *À toute ma famille, source d'amour, d'affection et de soutien inestimable.*

♥ *À mon binôme « Chaimaa », pour cette belle complicité partagée tout au long de ce chemin.*

♥ *À mon chère amie « SOUR Marwaa » pour sa présence sincère et précieuse.*

♥ *À l'ensemble de mes collègues de la promotion 2025, compagnons d'efforts et de rêves, je dédie ma profonde gratitude. En particulier à « Hayet », « Rania », « Ghizlane », « Melissa », « Lamis », « Sara », « Soumia », « Marwa », dont les éclats de rire, les longues discussions, les rêves partagés, et tous ces souvenirs gravés à jamais dans mon cœur. Vous êtes bien plus que des camarades, vous êtes ma deuxième famille.*

♥ *À tous ceux qui ont cru en moi, parfois même sans le dire : ce mémoire est aussi le vôtre.*

Hadjer ♥



DEDICACE

*Tout d'abord je dédier ce modeste travail à Allah, source de toute force.
Sans sa guidance, rien n'aurait été possible.*

- ♥ *À ma mère pour ton amour éternel, tes prières silencieuses, et tous les sacrifices que tu as faits pour moi.*
- ♥ *À mon père, pour ta présence réconfortante et tes encouragements.*
- ♥ *À ma sœur, ma confidente et mon pilier. Merci pour ton amour et tes mots réconfortants, tu es une force dans ma vie.*
 - ♥ *À ma petite nièce, petite étoile qui illumine mes journées et m'apporte de la joie dans ma vie.*
- ♥ *À ma famille maternelle, pour leurs encouragements, leur tendresse et bienveillance*
 - ♥ *À mes amis, pour leur présence et soutien constant.*
- ♥ *À mon binôme Hadjer, pour les rires, ton aide précieuse et cette belle aventure partagée.*
- ♥ *À mes amies Marwa et Kawther pour leur amitié sincère et les bons moments partagés.*
- ♥ *À mes collègues de la promo Rania, Mellissa, Hayat, Ghizlene, Marwa et Lamis pour votre soutien, votre présence et les moments partagés, vous êtes ma deuxième famille.*
- ♥ *À Mr Berri, mon professeur de physique au lycée, qui a cru en moi et m'a inspiré à suivre ce chemin.*
- ♥ *À mes collègues de la promotion 2025, avec qui j'ai bâti des souvenirs inoubliables : je vous porte tous dans mon cœur.*

Chaimaa ♥

Remerciements

*Ce travail a été mené au sein du **Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP)** de l'Université **Abou-bekr Belkaid** de Tlemcen. Nous remercions vivement cette institution pour les moyens mis à disposition et le cadre de recherche offert tout au long de notre projet.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Monsieur **OUKEBDANE Khalil**, Professeur au département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université de Tlemcen, pour la proposition de ce sujet pertinent et enrichissant, ainsi que pour son accompagnement précieux, sa disponibilité, ses conseils avisés et son soutien constant tout au long de ce travail. Son encadrement rigoureux a été déterminant dans la réalisation de ce mémoire.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur **BELKHOUCHE Nasr Eddine**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre soutenance. Nous le remercions également très chaleureusement pour son accueil bienveillant au sein de son laboratoire.*

*Nous remercions également **Madame BENMANSOUR Yasmine** docteur à l'Université de Tlemcen et **Madame SEKKAL Rim Amina** pour avoir accepté d'évaluer notre travail, pour le temps qu'elles y ont consacré et pour la qualité de leurs remarques et suggestions.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à Mademoiselle **FEDDANE Souad**, doctorante au département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université de Tlemcen, pour sa disponibilité, ses conseils précieux et son aide constante tout au long de ce travail. Son accompagnement a dépassé le simple cadre académique pour devenir un véritable pilier humain et scientifique dans la réussite de ce projet.*

*Nos remerciements vont également à toute l'équipe du laboratoire pour leur accueil chaleureux, leur assistance et leur bonne humeur. Une mention spéciale à Madame **BENAOUDA Wafaa**, pour son accompagnement technique, sa réactivité et son soutien précieux tout au long de cette expérience.*

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Abréviations & Symboles

- α : Le taux d'adsorption initiale.
 β : Constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation.
 β : Constante de Temkin.
 λ : La bande d'adsorption.
 \emptyset : La vitesse d'agitation.
 ϵ : Le potentiel de Polanyi.
 ϵ : Le coefficient d'extinction molaire.
A : L'absorbance.
BG : Brilliant green.
C : La concentration de la solution étudiée.
C₀ : La concentration initiale de colorant dans la phase aqueuse.
C_e : La concentration de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre.
C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite.
FF : Filao feuilles.
FFM : Filao feuilles magnétiques.
K₁ : La constante de vitesse à l'équation du pseudo premier ordre.
K₂ : La constante de vitesse à l'équation du pseudo seconde ordre.
K_D : Constante de diffusion intraparticulaire.
K_F et n_F : Les constantes de Freundlich.
K_T : La constante de Temkin.
m : La masse de chaque extractant.
pH : Potentiel d'Hydrogène.
pH_{pzc} : Point de charge nulle.
Q_e : La quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.
Q_m : La quantité maximale de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant.
Q_t : La quantité de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant à l'instant t.
Q_{cal} : La quantité de substance adsorbée calculée.
Q_{exp} : La quantité de substance adsorbée expérimentale.
R : La constante des gaz parfaits.
R_L : Le facteur adimensionnel de Langmuir.
t : Le temps.
T : Température.
tpm : Tour par minutes.
t₀ : Temps de début d'adsorption.
UV : L'ultraviolet.
Vis : Le visible.
V : Le volume de la solution aqueuse

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	10
PARTIE A : ETUDE BIBLIOGRAPHIE	11
I. Introduction.....	12
CHAPITRE I : Pollution par les colorants	12
II. La pollution par les colorants.....	13
II.1 Les effets néfastes	14
I.2 Les effets cumulatifs	14
III. Généralité sur les colorants.....	14
III.1 Classification des colorants	15
III.1.1. Colorant à mordant	15
III.1.2. Colorants directs ou substantifs	15
III.1.3. Colorants dispersés	15
III.1.4. Colorants basiques ou cationiques	15
III.2 Colorants synthétiques : le cas du brillant green	16
III.3 Processus de dégradation des colorants	16
CHAPITRE II : Phénomène d'adsorption.....	17
I. INTRODUCTION	18
II. Extraction liquide-solide.....	18
III. GENERALITE SUR L'ADSORPTION	18
III.1. Définition	18
III.2. Types d'adsorption	19
III.2.1. Adsorption Physique ou (Physisorption)	19
III.2.2. Adsorption Chimique ou (Chimisorption)	19
III.3. Mécanisme d'adsorption	20
III.4. Isothermes d'adsorption	21
III.4.1. Définition	21
III.4.2. Modèles d'isothermes	21
III.4.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption	24
III.4.4. Approche thermodynamique	25
CHAPITRE III:Les biosorbants bruts et magnetiques	26
I. INTRODUCTION	26
II. LES BIOSORBANT BRUTS	27
II.1. Définition.....	27
II.2. Les avantages et les limites	27
II.3 Applications	28

III. CASUARINA EQUISETIFOLIA (FILAO)	28
III.1. Définition	28
III.2. Caractéristiques des différentes parties de <i>Casuarina equisetifolia</i>	29
III.3. Composition Biochimique et Morphologie	29
III.3.1. Les Tanins	30
III.3.2 Composées phénolique et flavonoïdes	31
III.3.3. Les alcaloïdes.....	31
III.3.4. Les composés phytostérols	31
IV. LES NANOPARTICULES MAGNETIQUES	31
IV.1. Les nanoparticules	31
IV.1.1. Définition	31
IV.1.2. Dispersion colloïdale des nanoparticules	32
IV.3. Ferrofluide.....	32
IV.3.1. Définition	32
IV.3.2. Composition chimique	32
V. LES BIOSORBANTS MAGNETIQUES	33
V.1. Synthèse de biosorbant magnétique.....	33
V.2. Mécanisme des biosorbants magnétiques.....	34
V.2.1 Adsorption des cations (ex. métaux lourds)	34
V.2.2 Adsorption des anions (ex. nitrates, phosphates).....	34
PARTIE B : ETUDE EXPERIMENTALE	35
I. INSTRUMENTS DE LABORATOIRE ET APPAREILLAGE	36
II. RÉACTIFS	37
III. PRÉPARATION DE BIOSORBANT BRUT	38
IV. ELABORATION DE FERROFLUIDE MAGNETIQUE	39
V. PROCESSUS DE MAGNETISATION	39
VI. ANALYSE DE BIOSORBANT MAGNETIQUE	40
VI.1 Microscopie électronique à balayage « MEB »	40
VI.2 La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	40
VI.3 Analyse thermogravimétrique « ATG ».....	40
VI.4 La spectroscopie UV-Visible	40
VI.5 Le pH de charge zéro (pH _{PCZ}).....	40
VII. PREPARATION DE LA SOLUTION DU COLORANT “VERT BRIANT ”	41

VIII. ETUDE D'ADSORPTION DU BRILLANT GREEN PAR BIOSORBANT BRUTE ET MAGNETIQUE.....	41
VIII.1 Effet de masse.....	41
VIII.2 Effet de pH initial.....	42
VIII.3 Effet de temps de contact du	42
VIII.4 Effet de concentration initiale.....	42
VIII.5 Effet de Température	42
VIII.6 Effet de force ionique.....	43
PARTIE C : RESULTAT ET DISCUSSION	46
I. METHODOLOGIE D'ANALYSE DU BRILLANT GREEN EN SOLUTION AQUEUSE PAR UV-VISIBLE.....	45
I.1 Courbe d'étalonnage.....	45
II. CARACTERISATION DES BIOSORBANTS BRUT ET MAGNETIQUE	46
II.1 Détermination des points isoélectrique (PH_{PCZ})	46
II.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF).....	47
II.3. Analyse Thermogravimétrique ATG- DTG.....	48
II.4 Microscope électronique à balayage (MEB)	49
III. ETUDE COMPARATIVE DE L'ADSORPTION DU BRILLANT GREEN PAR DES BIOSORBANT BRUTS ET MAGNETIQUE.....	50
III.1 Effet de la masse.....	50
III.2 Effet de pH	52
III.3 Effet de temps de contact	53
III.4 Etude cinétique.....	54
III.4.1. Model cinétique du pseudo 1 ^{er} ordre.....	54
III.4.2. Modèle cinétique de pseudo 2 ^{ème} ordre	54
III.4.3. Modèle d'Elovitch	55
III.4.4. Modèle de diffusion intraparticulaire	55
III.5 Effet de la concentration initiale	57
III.6 Isotherme d'adsorption	58
III.6.1. Isotherme de Langmuir.....	58
III.6.2. Isotherme de Freundlich	59
III.6.3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich.....	59
III.6.4. Modèle de Temkin	60
III.7 Effet de température.....	61
III.8 Paramètres thermodynamiques	62
III.9 Effet de la force ionique	64
III.10 Evaluation comparative	65

CONCLUSION GENERALE	67
Références :	69
Résumé	73

LISTE DES FIGURES

Partie A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- Figure A.1** : La pollution par les colorants.
- Figure A.2** : Brillant green.
- Figure A.3** : Structure de BG.
- Figure A.4** : Comparaison entre phénomène d'adsorption et phénomène d'absorption.
- Figure A.5** : Phénomène d'adsorption.
- Figure A.6** : Schéma des étapes de transfert de l'adsorbat au sein de l'adsorbant.
- Figure A.7** : Modèle d'adsorption de Langmuir.
- Figure A.8** : Modèle d'adsorption de Freundlich.
- Figure A.9** : L'arbre de *C. equisetifolia*.
- Figure A.10** : Feuilles de *C. equisetifolia*.
- Figure A.11** : Fleurs de *C. equisetifolia*.
- Figure A.12** : Fruit de *C. equisetifolia*.
- Figure A.13** : Les structures de tannins.
- Figure A.14** : Ferrofluide
- Figure A.15** : Biosorbant magnétique.

Partie B : ETUDE EXPERIMENTALE

- Figure B.1** : Instruments et appareillages de laboratoire.
- Figure B.2** : Des feuilles de *Casuarina Equisetifolia* vers un biosorbant brut.
- Figure B.3** : Biosorbant magnétique.

Partie C : RESULTATS ET DISCUSSION

- Figure C.1** : La courbe d'étalonnage du BG.
- Figure C.2** : pH de charge zéro des biosorbants brut et magnétique.
- Figure C.3** : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) des biosorbants brut et magnétique.
- Figure C.4** : Spectres ATG et DTG de FF et FFM.
- Figure C.5** : Micrographies MEB de la surface des aiguilles de *casuarina equisetifolia*
- Figure C.6** : Influence de la masse de FF et FFM.
- Figure C.7** : Effet de pH sur l'extraction du BG.
- Figure C.8** : Cinétique d'adsorption de BG.
- Figure C.9** : Exploitation du model de pseudo 1^{er} ordre.
- Figure C.10** : Exploitation du model de pseudo 2^{émé} ordre.
- Figure C.11** : Exploitation du model d'Elovitch.
- Figure C.12** : Exploitation du model de diffusion.
- Figure C.13** : Effet de concentration sur l'extraction du BG.
- Figure C.14** : Modèle d'adsorption de Langmuir.
- Figure C.15** : Modèle d'adsorption de Freundlich.
- Figure C.16** : Modèle d'adsorption de Dubinin-Radushkevich.
- Figure C.17** : Modèle d'adsorption de Temkin.
- Figure C.18** : Effet de température sur l'extraction du BG.
- Figure C.19** : Modèle thermodynamique.
- Figure C.20** : Effet de la force ioniques sur l'extraction du BG par FF et FFM.

LISTE DES TABLEAUX

Partie A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau A.1 : Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Tableau A.2 : Les principales différences entre physisorption et chimisorption.

Tableau A.3 : Analyse chimique des différents composants végétaux de *Casuarina equisetifolia*.

Partie B : ETUDE EXPERIMENTALE

Tableau B.1 : Propriétés physico-chimiques et caractéristiques des réactifs utilisés.

Partie C : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau C.1 : Les facteurs cinétiques d'adsorption du BG.

Tableau C.2 : Les facteurs des isothermes d'adsorption du BG.

Tableau C.3 : Les facteurs thermodynamiques d'adsorption du BG.

Tableau C.4 : L'analyse comparative pour l'adsorption du BG.



Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

L'eau constitue l'élément fondamental pour les organismes vivants et participe dans la majorité des procédures biologiques et chimiques. En revanche, cette source indispensable est actuellement menacée par plusieurs formes de pollution, parmi lesquelles, l'une des plus préoccupantes est celle associée aux rejets industriels, qui contribuent fortement à la contamination des ressources hydriques.

Les colorants employés au sein des processus industriels, spécifiquement dans le domaine textile, symbolise un risque progressif. Ces éléments sont fréquemment conçus afin de tolérer à l'oxydation, à la lumière et à la chaleur. Même si leur usage soit considérablement courant, ils sont capables d'entraîner des effets nuisibles sur la faune aquatique, affecter la clarté de l'eau et présenter des menaces pour la santé des êtres humains.

Compte tenu de cette situation, le contrôle des eaux infectées devient un défi important. Plusieurs méthodes ont été investiguées afin d'éliminer ces composés. Parmi ces méthodes, l'adsorption se démarque grâce à sa simplicité et son efficacité économique. Cette procédure facilite d'attraper les contaminants existant en solution par l'intermédiaire d'un matériau adsorbant.

Dans cette recherche, notre démarche a pour but de développer une méthode efficace et respectueuse de l'environnement. Nous souhaitons contribuer à une gestion plus durable des ressources en eau en éliminant un colorant textile basique le *brillant green BG* à l'aide d'un procédé inspiré de la chimie verte. L'utilisation d'un biosorbant (*Feuilles de Filao*) naturel et modifié, afin de comparer leurs performances, permet non seulement de valoriser un déchet végétal, mais aussi de proposer une solution écologique et économique pour le traitement des eaux polluées.

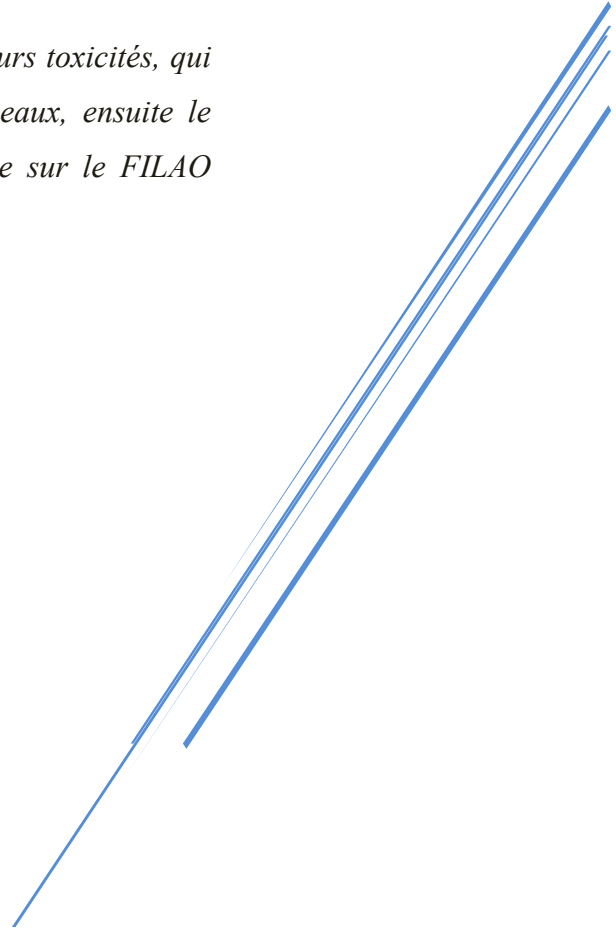
Notre travail est organisé en trois parties :

- ✓ *La partie bibliographique, divisée en trois chapitres, traite des aspects généraux des colorants, avec une attention particulière portée au colorant brillant green. Elle explore ensuite le processus d'adsorption et examine les avantages du biosorbant sous ses formes brute (FF) et magnétique (FFM).*
- ✓ *La deuxième partie est consacrée aux processus expérimentaux qui rassemblent les méthodes d'analyse et les techniques expérimentales exploitées au cours de cette recherche.*
- *La troisième partie sera consacrée à la présentation et à l'analyse des résultats obtenus, en mettant en évidence les différents facteurs influençant l'adsorption du BG ainsi que les conditions optimales permettant d'assurer une adsorption efficace.*
- *Enfin, une conclusion générale a été tirée à la fin de l'étude.*

PARTIE A : ETUDE BIBLIOGRAPHIE

Cette partie représente une synthèse bibliographique des divers concepts évoqués durant cette recherche.

Nous aborderons en premier lieu les colorants et leurs toxicités, qui sont le facteur essentiel de la contamination des eaux, ensuite le procédé d'adsorption et enfin un intérêt spécifique sur le FILAO autant que biosorbant.

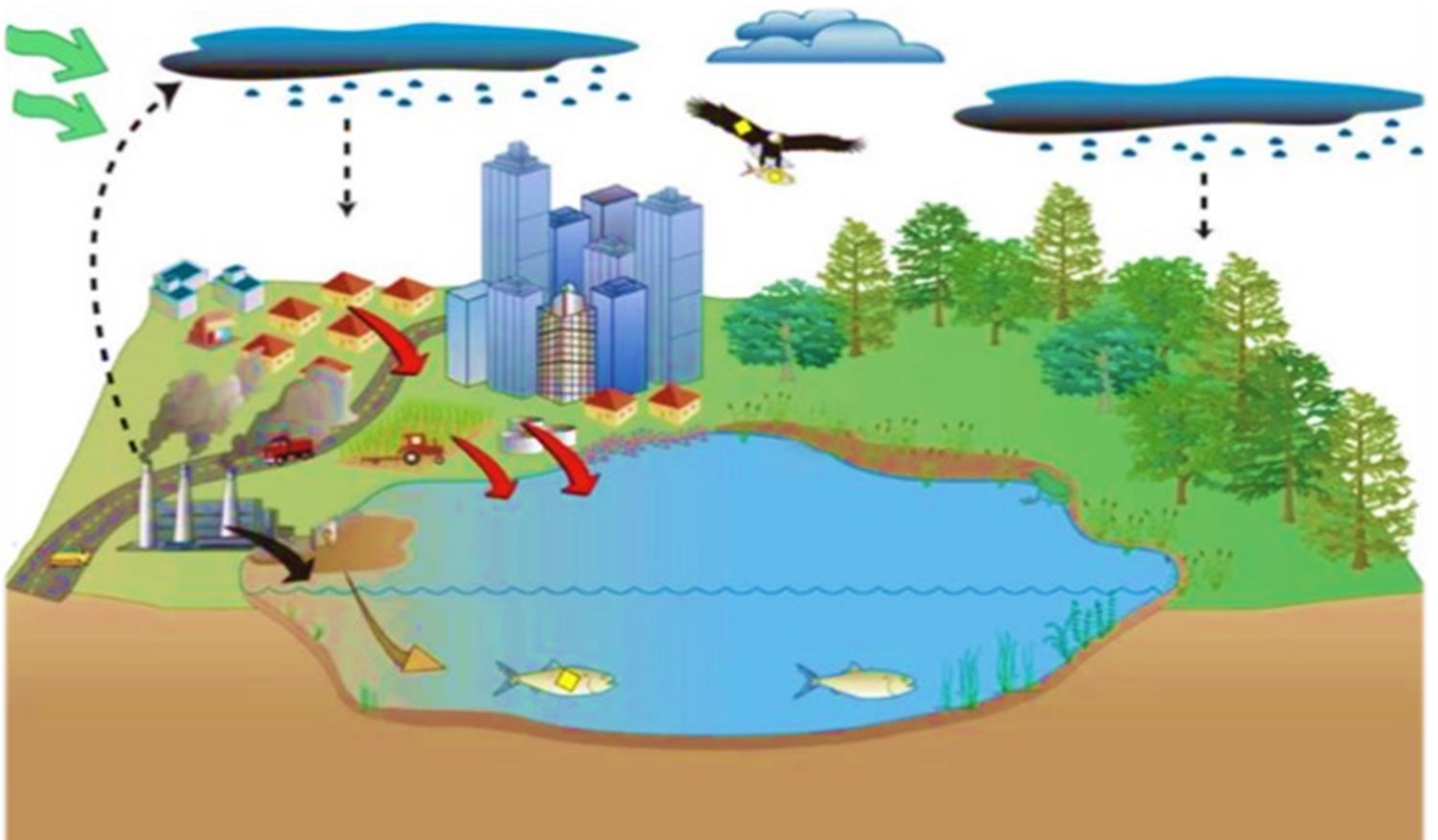


Chapitre I : La Pollution par les colorants.

La pollution par les colorants représente un problème significatif pour l'environnement, issu des industries textiles et chimiques, présente un danger pour l'écosystème aquatique. Ces composés, généralement durables, contaminent les eaux et perturbent la biodiversité.

Les colorants synthétiques à cause de leurs résistances à la dégradation et leurs compositions chimiques complexes sont inquiétants puisqu'ils peuvent subsister dans l'environnement et endommager l'écosystème aquatique.

Ce chapitre évoque la toxicité, les impacts et les solutions afin de traiter cette pollution.



I. INTRODUCTION

La préservation des sources hydriques est cruciale, non seulement pour maintenir l'équilibre des espèces qui y évoluent, mais aussi pour garantir une source d'alimentation saine et durable aux populations. Les écosystèmes aquatiques sont affectés par de nombreuses formes de pollution liées notamment à l'accélération soudaine de la croissance démographique et aux activités humaines et industrielles [1].

La pollution de l'eau correspond à la dégradation de sa composition ou de sa qualité, la rendant nocive pour les organismes vivants et l'environnement aquatique notamment les eaux superficielles et les eaux souterraines. Elle provient principalement des activités humaines, d'agriculture et des évacuations de déchets domestiques et industriels [2].

II. LA POLLUTION PAR LES COLORANTS

À la fin du processus de coloration, une fraction non négligeable de colorants, comprise entre 10 et 15 %, se retrouve dans les eaux usées [2]. La présence de ces colorants dans les effluents aqueux constitue une source majeure de contamination, entraînant des perturbations environnementales en raison de leur toxicité. Le domaine du textile est inclus dans les six secteurs déclenchant la moitié des débits industriels de pollution. Les eaux usées dérivées de ce domaine sont susceptibles d'être fortement concentrées et fortement teintées.

L'émission de ces déchets dans le milieu naturel est un facteur aggravant de pollution et de déséquilibre écologique aquatique. Cette nuisance expose un risque éventuel d'accumulation biologique qui a la capacité de perturber l'homme par la transmission au moyen du cycle alimentaire [3,4].



Figure A.1 : *La pollution par les colorants.*

II.1. Les effets néfastes

Eutrophisation : l'eutrophisation est une dégradation des milieux aquatiques liée à un excès de nutriments, notamment le phosphore et l'azote. Cette accumulation favorise le développement incontrôlé d'algues et de plantes aquatiques, ce qui perturbe les écosystèmes, entraîne une diminution de l'oxygène dissous et compromet la qualité de l'eau potable.

Sous-oxygénation : lorsqu'une forte concentration de matière organique est transférée dans l'environnement à travers des émissions discontinues, les phénomènes naturels d'ajustement n'ont pas la capacité de neutraliser l'absorption d'oxygène bactérienne.

Couleur, odeur, turbidité : l'accumulation de colorants dans les milieux aquatiques, hors de son apparence visuelle, perturbe la diffusion de la lumière dans l'eau et empêchant la photosynthèse des plantes aquatiques. Leur dégradation favorise la prolifération bactérienne, produisant des gaz toxiques comme l'ammoniac et le sulfure d'hydrogène, ainsi que de composés potentiellement nocifs pour les autres organismes aquatiques. [2,5]

I.2. Les effets cumulatifs

La persistance : la dégradation naturelle des colorants est difficile en raison de leur forte stabilité chimique. Leur persistance est principalement liée à la présence de structures aromatiques et de groupements halogénés, qui renforcent leur résistance aux processus biologiques.

La bioaccumulation : les divers composés chimiques ont la capacité de se capter et de s'accumuler dans différentes parties de l'organisme. Cette capacité varie selon l'environnement, l'âge et l'état de santé. Certains composés, notamment les colorants, sont peu ou pas dégradables résistent à la biotransformation et présentent un potentiel de rétention élevé, ce qui force les organismes à les évacuer ou les stocker

Cancer : bien que la majorité des colorants ne présentent pas une toxicité immédiate, une fraction considérable de leur métabolite est concernée. Leurs impacts génotoxique, cancérigènes ou tératogènes sont observés après métabolisation de la molécule initiale [2,5].

III. GENERALITE SUR LES COLORANTS

Un colorant est un produit apte de colorer un composé d'une façon durable. Il est distingué par le biais d'un assemblage de groupement auxochromes et chromophores et des cycles aromatiques conjuguées.

Les groupements atomiques ayant au minimum une double liaison se sont des chromophores. Ces groupements sont à l'origine de la coloration. Les auxochromes représentent des ensembles

d'atomes ionisables compétent de transformer le rythme d'adsorption d'un chromophore. Ils facilitent la stabilisation des colorants sur le matériau [6].

Tableau A.1 : Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azoïque N=N	Amino NH ₂
Nitroso N=O	Methylamino NHCH ₃
Carbonyle C=O	Dimethylamino N(CH ₃) ₂
Vinyle C=C	Hydroxyle OH
Sulfure C=S	Donneur d'électron

III.1. Classification des colorants

III.1.1. Colorant à mordant

Les colorants à mordants comprennent de manière générale un agent complexant apte de se comporter de manière réactive avec un sel de chrome, de nickel, d'aluminium ou de cuivre menant à la formation des divers complexes chromophore avec le textile grâce à leur solubilité [7].

III.1.2. Colorants directs ou substantifs

Les colorants directs ont la particularité de porter ou d'induire des charges cationiques ou anioniques, facilitant leur interaction électrostatique avec les charges présentes sur les fibres. Ils se caractérisent à travers leur appétence relative aux fibres cellulosiques sans l'exploitation de mordant, en rapport avec le réseau plan de structure moléculaire [7].

III.1.3. Colorants dispersés

Les colorants dispersés aussi connu sous le nom *plastosolubles* sont faiblement solubles dans l'eau et sont employés sous l'apparence d'une poudre ultrafine répartie dans la solution teintante. Lors d'une coloration à haute température, ces colorants ont la capacité de pénétrer profondément dans les fibres des textiles synthétiques avant de s'y fixer durablement. Les colorants plastosolubles sont majoritairement adoptés dans le domaine de la teinture des polyesters [7].

III.1.4. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants cationiques, chargés positivement sont reconnus pour leurs couleurs vives, leur forte solubilité dans l'eau et leur structure moléculaire de grande taille. Ils se fixent facilement sur des fibres comme la soie et la laine, et peuvent également être utilisés sur le coton. Leur usage a connu un regain d'intérêt avec le développement des fibres synthétiques, notamment l'acrylique, sur lesquelles ils permettent d'obtenir des teintes intenses et durables [7].

III.2. Colorants synthétiques : le cas du brillant green

Le *brillant green* (BG) ($M=482,63\text{g/mol}$) [8], est un colorant cationique de type triphénylméthane largement utilisé dans les textiles, le papier, ainsi que dans les industries du plastique et du caoutchouc. Cependant, il est classé parmi les substances très toxiques, générant des effets néfastes chez l'homme lors de contact avec les yeux et la peau, par ingestion ou par inhalation (la dose fatale est de 50 à 500 mg/kg). Des études ont montré qu'il peut pénétrer la peau via des produits comme les serviettes à papier vertes utilisées en milieu vétérinaire (couramment employé dans les usines et les hôpitaux) entraînant une imprégnation dans la peau. Des effets similaires ont été observés chez des poissons contaminés, en raison de son utilisation non autorisée en aquaculture. Bien qu'il soit toxique pour la faune aquatique, le BG se disperse facilement dans les milieux aquatiques du fait de sa haute solubilité (100 g/L) [9].

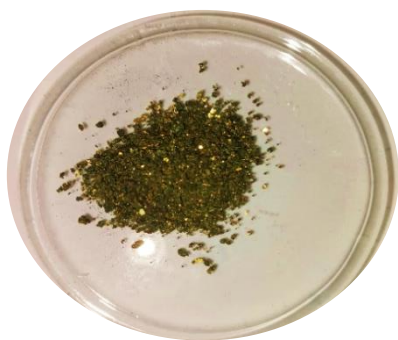


Figure A.2 : *Brillant green*.

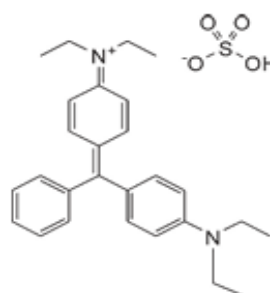


Figure A.3 : Structure de BG [8].

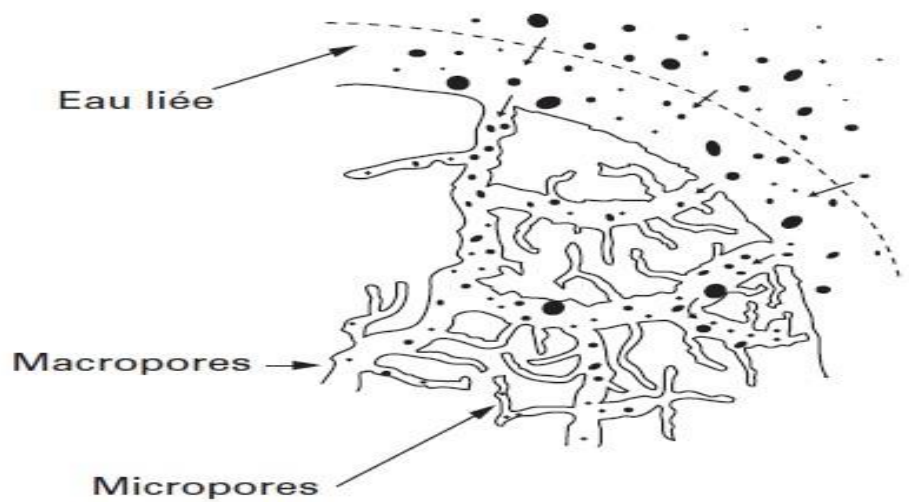
III.3. Processus de dégradation des colorants

Après chaque étape de la teinture, une quantité significative de colorants non fixés est libérée dans l'environnement. Cette perte de colorants, souvent toxiques et non biodégradables, génère des effluents fortement pollués. Ces effluents nécessitent des traitements spécifiques pour limiter leur impact environnemental. Le traitement commence généralement par l'élimination des déchets solides non dissous, à l'aide de techniques préliminaires comme le dégrillage, le dessablage ou le déshuilage. Après, les différentes techniques de dépollution, principalement les procédés chimiques, physico-chimiques et biologiques, peuvent être utilisées. Les procédés physico-chimiques incluent notamment la floculation, la sédimentation, la coagulation, l'adsorption et la filtration. Les procédés chimiques incluent la réduction ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), l'oxydation (ozone, peroxyde d'hydrogène, oxygène), l'échange d'ions et la complexométrie. Et les traitements biologiques, qu'ils soient aérobies ou anaérobies, servent à assurer la dégradation de la matière organique présente dans les eaux usées [10].

CHAPITRE II

PHENOMENE D'ADSORPTION

Les eaux usées contenant divers polluants, notamment les colorants, peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire et avoir des effets néfastes sur la santé. Parmi les techniques de dépollution, l'adsorption est l'une des plus utilisées pour l'élimination des contaminants grâce à son efficacité, sa simplicité et son faible coût. Elle repose sur l'interaction entre un contaminant (adsorbat) et un matériau solide (adsorbant), ce qui la rend particulièrement adaptée au traitement des eaux et à la préservation de l'environnement.



I. INTRODUCTION

La sensibilisation croissante aux impacts des polluants sur la santé humaine et l'environnement a favorisé le développement de diverses technologies de traitement des eaux usées. Parmi ces techniques, l'adsorption constitue une approche particulièrement efficace pour la dépollution, permettant de fixer les contaminants sur une surface solide. L'extraction liquide solide complète ce procédé en assurant une rétention sélective des analytes, bien que son efficacité dépende des interactions entre le soluté, l'adsorbant et la matrice.

Ces techniques, largement utilisées pour la dépollution et la purification des eaux usées, trouvent des applications dans divers secteurs industriels et environnementaux, notamment l'industrie chimique, les industries pétrolières, le raffinage des huiles alimentaires, ainsi que dans les applications environnementales et pharmaceutiques [11,12].

II. EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

L'extraction liquide-solide est un procédé de transfert de matière, au cours duquel un ou plusieurs ions métalliques passent d'un milieu liquide vers un support solide. Elle suit le même principe que celui de l'extraction liquide-liquide, en revanche les composés moléculaires qui maintiennent les solutés sont fixées ou imprégnés sur une phase solide qui est souvent un matériau à grand porosité [13].

III. GENERALITE SUR L'ADSORPTION

III.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique dans lequel des molécules de contaminants, appelées *adsorbats*, se fixent à la surface d'un matériau solide, appelé *adsorbant*. À la différence de l'absorption, qui implique une intégration des molécules dans toute la phase liquide, l'adsorption se limite à une fixation sur la surface d'un solide.

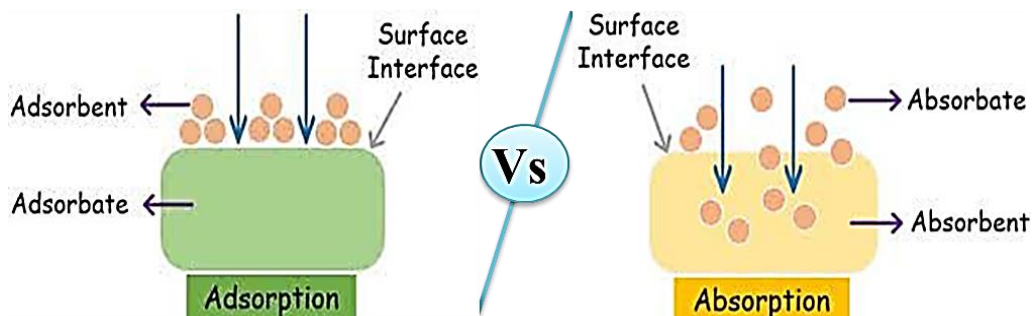


Figure A.4 : Comparaison entre phénomène d'adsorption et phénomène d'absorption.

L'adsorption permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. La surface impliquée peut être uniquement externe pour un solide non poreux, mais elle inclut également une surface interne formée par les fissures et les pores accessibles aux molécules en phase liquide ou gazeuse. Ce procédé repose sur des interactions physico-chimiques telles que les interactions π - π , la complexation de surface, l'échange d'ions et l'attraction électrostatique, qui favorisent la fixation des molécules polluantes et permettent de réduire efficacement la concentration des contaminants [14,15].

III.2. Types d'adsorption

Toute molécule ou tout atome s'approchant d'une surface est soumis à une attraction pouvant former d'une liaison, soit physique ou chimique.

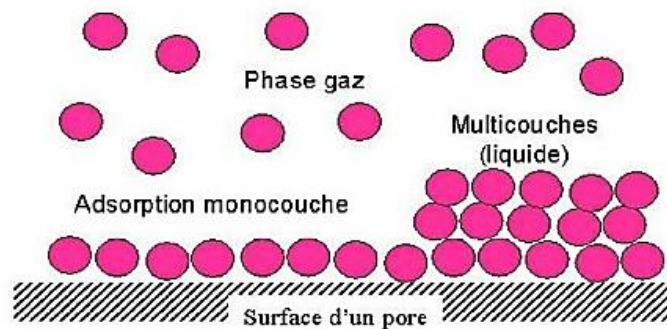


Figure A.5 : Phénomène d'adsorption [12].

III.2.1. Adsorption Physique ou (Physisorption)

Le processus de *physisorption* se caractérise par des liaisons de type Van der Waals, qui sont de faible énergie. Il se réalise sans modification de la structure moléculaire et à basse température. Les molécules s'adsorbent sur la surface en monocouche ou en multicouches avec une faible chaleur d'adsorption.

Les interactions entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant sont des interactions physiques non spécifiques. Ce mode d'adsorption est rapide et réversible [16].

III.2.2. Adsorption Chimique ou (Chimisorption)

L'adsorption chimique également appelé la *chimisorption* est un procédé d'adsorption résulte d'interactions chimiques entre les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant et les molécules du soluté. Ces interactions, de nature chimique impliquent un transfert ou un partage d'électrons, conduisant à la formation des composés stables à la surface [17].

Afin de mieux comprendre les spécificités des deux types, Le tableau ci-dessous résume ces différences en mettant en avant leurs caractéristiques principales [15].

Tableau A.2 : Les principales différences entre physisorption et chimisorption.

<i>Caractéristiques</i>	<i>Physisorption</i>	<i>Chimisorption</i>
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique (Covalente)
Energie d'adsorption	Basse (5 à 10 Kcal/mole)	Elevée (20 à 100 Kcal/mole)
Température de processus	> à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Energie d'activation	Non appréciable	Importante
Etat de surface	Formation de monocouche ou de multicouches	Formation de monocouche seulement

III.3. Mécanisme d'adsorption

Le procédé d'adsorption d'un adsorbat à la surface d'un adsorbant s'effectue principalement en quatre étapes. La figure A.6 met en évidence les différentes zones d'un matériau adsorbant où peuvent se situer les molécules organiques ou inorganiques susceptibles d'interagir avec le solide.

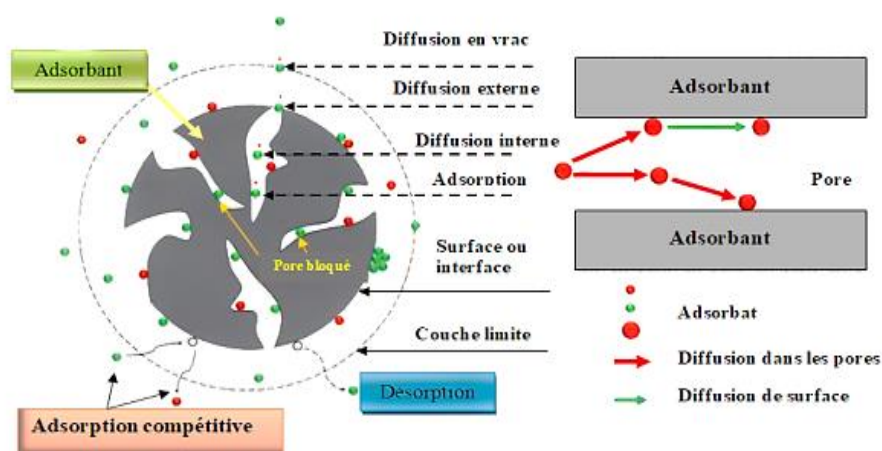


Figure A.6: Schéma des étapes de transfert de l'adsorbat au sein de l'adsorbant.

Avant d'être adsorbé, le soluté passe par plusieurs étapes essentielles, à commencer par la diffusion en phase liquide, au cours de laquelle l'adsorbat migre de la solution externe vers la région adjacente à la surface de l'adsorbant. Deuxièmement la diffusion externe, au cours de laquelle il migre à travers le film liquide jusqu'à la surface des grains, un processus appelé diffusion extragranulaire. Troisièmement la diffusion interne, où la substance pénètre dans la structure poreuse des grains, se déplaçant des sites externes vers les zones actives, ce qui correspond au transfert intragranulaire.

Enfin, la réaction d'adsorption au contact des sites actifs internes, où l'adsorption a alors lieu grâce au contact avec les sites réactifs, rendant la molécule immobile [18].

III.4. Isothermes d'adsorption

III.4.1. Définition

Les isothermes d'adsorption représentent graphiquement la relation entre la quantité d'adsorbat retenue à la surface de l'adsorbant et sa concentration à l'équilibre, à une température constante. Elles permettent d'analyser en détail le processus d'adsorption en évaluant la capacité, l'efficacité et le mécanisme impliqué [19,20].

III.4.2. Modèles d'isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption permet de caractériser la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et sa concentration. Ces modèles, qu'ils soient théoriques ou empiriques, sont indépendants de la cinétique et s'appliquent aussi bien en mode statique que dynamique. En mode statique, divers modèles sont couramment utilisés pour représenter l'adsorption, bien que celle-ci est limitée par un phénomène de saturation. Cependant, tous les modèles ne tiennent pas compte de cette saturation [18].

III.4.2.1. Modèle De Langmuir

La théorie d'adsorption de Langmuir, proposée en 1916, c'est un modèle théorique qui décrit l'adsorption d'un adsorbat sur une surface homogène. Ce modèle s'applique pour une adsorption monomoléculaire et suppose que la surface de l'adsorbant est uniforme et les différents sites sont homogènes énergétiquement [11].

L'équation linéarisée de Langmuir s'exprime comme suit :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (\text{Eq A.1})$$

C_e : est la concentration de colorant à l'équilibre (mg/L) ;

Q_e : la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g) ;

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

K_L : est la constante isotherme de Langmuir.

En traçant la droite $1/Q_e = f(1/C_e)$, la pente permet de déterminer la capacité monocouche Q_m et de la constante de Langmuir K_L .

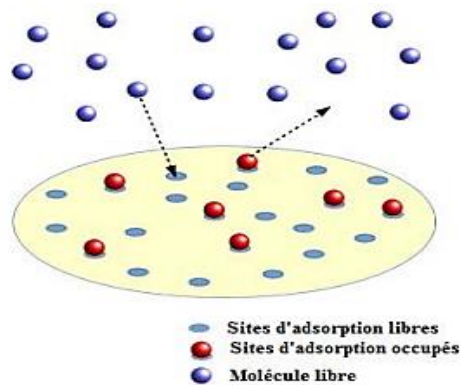


Figure A.7 : Modèle d'adsorption de Langmuir.

R_L : une constante sans dimension, essentielle dans l'isotherme de Langmuir, qui définit le facteur de séparation. Elle est caractérisée par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{(Eq A.2)}$$

C_0 : la concentration initiale (mg/L) ;

Le type d'isotherme soit non favorable lorsque $R_L > 1$, linéaire si $R_L = 1$, favorable si $0 < R_L < 1$ ou irréversible lorsque $R_L = 0$.

III.4.2.2. Modèle De Freundlich

Le modèle de Freundlich a été proposé en 1906. Il s'applique à l'adsorption non idéale et repose sur différentes hypothèses. Il suppose que le processus d'adsorption est un processus énergétiquement hétérogène. Une augmentation de la capacité d'adsorption provoque une diminution exponentielle de l'énergie de liaison des ions adsorbés sur la surface multicouche [11]. En somme, le modèle de Freundlich est particulièrement applicable aux systèmes hétérogènes avec une adsorption multicouche.

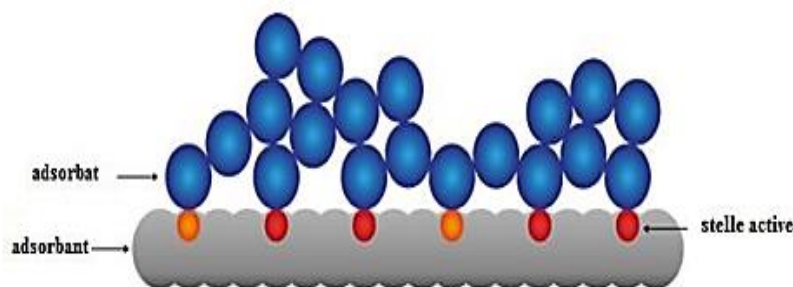


Figure A.8 : Modèle d'adsorption de Freundlich.

L'équation linéaire de Freundlich a été formulée par l'équation suivante :

$$\ln(Q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (\text{Eq A.3})$$

K_f : est une constante de Freundlich associée à l'adsorption maximale.

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g);

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/L) ;

n : Constantes tenant compte la capacité d'adsorption, La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, tandis que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est souvent remplacé par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité [11].

II.4.2.3. Modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R)

L'isotherme de *Dubinin-Radushkevich* (D-R) est utilisée pour modéliser l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Sa théorie du remplissage des micropores indique que l'adsorption dépend du degré de remplissage des pores, le potentiel d'adsorption et l'enthalpie libre variant en conséquence. Ce modèle est dépendant de la température, son expression linéaire est donnée par l'équation suivante [21] :

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{Eq A.4})$$

Avec :

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (\text{Eq A.5})$$

β : est la constante de l'isotherme D. R. (mol^2/kJ^2) ;

Q_m : se rapporte à la capacité d'adsorption maximale théorique de l'isotherme (mg/g).

ε : est le potentiel de Polanyi ;

R : la constante de gaz parfaits (kJ. K/mol) ;

C_e : la concentration en équilibre de colorant (mg/L) ;

II.4.2.4. Modèle de Temkin :

L'isotherme de Temkin décrit les interactions aléatoires entre molécules d'adsorbats et les sites actifs sur la surface de l'adsorbant Ce modèle est exprimé par l'équation linéaire suivante [21] :

$$Q_e = \beta \ln K + \beta \ln C_e \quad (\text{Eq A.6})$$

K : la constante de Temkin (L/mg) ;

T : la température en Kelvin (K) ;

β : est la constante de Temkin.

II.4.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La caractérisation de l'adsorption est essentielle pour évaluer son efficacité. La cinétique d'adsorption analyse principalement la vitesse des interactions entre les adsorbants et les adsorbats, ainsi que les facteurs influençant ce processus. Afin d'interpréter les données cinétiques, plusieurs modèles ont été utilisés, notamment le modèle du pseudo-premier ordre, le modèle du pseudo-second ordre, Elovich et celui de la diffusion intraparticulaire [21].

II.4.3.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est recommandé pour l'adsorption dans les systèmes liquide-solide. Il suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité d'adsorption à l'équilibre et la quantité adsorbée à un instant donné. Il est souvent utilisé pour décrire des adsorptions avec des interactions physiques simples entre l'adsorbat et l'adsorbant. Sa forme linéaire s'exprime comme suit :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_f t \quad (\text{Eq A.7})$$

K_f : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre.

Q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t ;

Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre ;

t : temps (min).

II.4.3.2. Modèle cinétique du pseudo- second ordre

La cinétique d'adsorption peut également être décrite par le modèle cinétique du pseudo-second ordre, basé sur évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption. Son équation s'exprime comme suit :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_s Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{Eq A.8})$$

K_s : est la constante de vitesse (mg/g.min)

Q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t .

Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre.

II.4.3.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

L'équation de diffusion intraparticulaire, souvent représentée par le modèle de Weber et Morris, est largement utilisée pour étudier le mécanisme d'adsorption des polluants. Elle permet d'évaluer la résistance au transfert de masse du biosorbant au colorant. Sa forme linéaire s'exprime comme suit [21] :

$$Q_t = K_d t^{1/2} + C \quad (\text{Eq A.9})$$

K_d : est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris en (mg/g.min^{1/2}).

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g).

C : C 'est l'ordonnée à l'origine.

t : temps (min).

II.4.3.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est principalement utilisée pour modéliser l'adsorption chimique sur des surfaces d'adsorbants très hétérogènes. Cependant, elle ne propose pas de mécanisme précis des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce modèle est exprimé sous la forme suivante :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{Eq A.10})$$

Où :

α : Le taux d'adsorption initiale en (mg/g. min) ;

β : Constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption (g/mg).

III.4.4. Approche thermodynamique

L'étude thermodynamique joue un rôle crucial dans l'évolution la nature des mécanismes d'adsorption, qu'ils soient physiques ou chimiques. Les paramètres thermodynamiques correspondants peuvent être déterminés à partir des lois fondamentales de la thermodynamique, en appliquant les équations appropriées [22] :

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_d \quad (\text{Eq A.11})$$

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

Où :

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

T : est la température absolue (K).

K_d : coefficient de distribution (L/g). Il est calculé par l'équation suivante :

$$K_d = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (\text{Eq A.13})$$

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

C_{ads} : la différence initiale et la concentration restante (C_e) de l'adsorbat en solution dans des conditions d'équilibre.

Les valeurs de l'enthalpie standard et l'entropie standard peut être déterminé à partir de l'équation suivante :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{Eq A.14})$$

ΔH° : Enthalpie (kJ/mol);

ΔS° : Entropie (kJ/mol) ;

ΔG° : Energie libre (kJ/mol)

CHAPITRE III : LES BIOSORBANTS BRUTES ET MAGNETIQUE

Avec l'augmentation des rejets polluants et leurs impacts sur l'environnement, la recherche de solutions durables pour le traitement des eaux est devenue une priorité. Inscrite dans une démarche de chimie verte, la biosorption, basée sur l'utilisation de biomasses naturelles, apparaît comme une alternative efficace aux méthodes conventionnelles. Cependant, la récupération des biosorbants après adsorption reste une limite. C'est là qu'intervient la magnétisation des biosorbants, qui permet d'améliorer leur séparation sous l'effet d'un champ magnétique. Ce chapitre explore les propriétés des biosorbants bruts et magnétiques, leurs mécanismes d'adsorption ainsi que leur contribution à une gestion plus écologique et performante des contaminants présents dans l'eau.



I. INTRODUCTION

La pollution des eaux industrielles par les colorants représente un enjeu environnemental et sanitaire majeur. Afin de limiter leurs effets néfastes, divers procédés de traitement des eaux usées ont été développés, parmi lesquels la biosorption se distingue comme un procédé efficace et économique. Il s'agit d'un mécanisme passif où certaines biomasses ou biomolécules fixent et concentrent des polluants en solution, grâce à une affinité spécifique entre le biosorbant et le contaminant. De nombreuses recherches ont ainsi exploré l'utilisation de déchets naturels, tels que les coquilles d'œufs, les résidus de palmiers ou la sciure de bois, comme biosorbants. Ces matériaux, abondants et peu coûteux, ont démontré une efficacité prometteuse pour l'élimination des différents polluants organiques [23,24].

II. LES BIOSORBANT BRUTS

II.1. Définition

Les biosorbants sont des matériaux d'origine biologique contenant divers groupes fonctionnels tels que carboxyle, hydroxyle, amine, phosphate ou sulfhydryle. Ces fonctions leur confèrent une forte affinité pour divers contaminants présents en solution aqueuse. L'élimination des polluants repose sur des mécanismes comme l'échange ionique, la complexation ou la chélation. Ces matériaux peuvent provenir de micro-organismes vivants (algues, champignons, bactéries) ou de biomasses mortes (levures inactivées, déchets agricoles). Ils sont principalement utilisés pour éliminer les métaux lourds, les colorants et les polluants organiques résistants. Leur efficacité peut être améliorée par des modifications chimiques spécifiques [23, 25,26].

II.2. Les avantages et les limites

Les biosorbants manifestent de nombreux avantages par rapport aux méthodes de traitement traditionnelles. Tout d'abord les biosorbants sont généralement produits à partir de matières premières peu coûteuses et abondantes telles que les déchets de coquilles et d'écorces d'arbres, ainsi que la grande majorité des procédés de biosorption ne nécessitent pas une grande quantité d'énergie, ce qui en fait une option respectueuse de l'environnement. De plus, les biosorbants génèrent un impact environnemental bien inférieur par rapport aux adsorbants classiques car les matières premières utilisées pour produire les biosorbants sont naturelles. En fin, ils sont généralement hautement biodégradables et montre une bonne efficacité d'adsorption pour certains polluants.

Cependant, l'utilisation de biosorbants présente certaines limitations. Leur efficacité peut être restreinte dans certaines conditions à cause de leur faible capacité d'adsorption par rapport à

des mécanismes complexes. De plus la grande majorité des biosorbants ont une stabilité biologique limitée, entraînant une diminution de leur efficacité au fil du temps. Par ailleurs, la dégradation de certains biosorbants peut générer des sous-produits indésirables, susceptibles d'engendrer une pollution secondaire [27].

II.3. Applications

Les biosorbants sont des matériaux capables d'adsorber efficacement divers polluants, notamment les métaux lourds et les polluants organiques (pesticides, composés phénoliques, colorants...), présents dans les effluents industriels et les eaux usées grâce à leur abondance, de leur biodégradabilité et leur capacité d'adaptation aux modifications structurelles. De plus, en raison de leur nature non toxique et leur compatibilité avec d'autres matériaux ils sont également utilisés dans diverses applications telles que la stabilisation, l'épaississement, l'administration de médicaments et la gestion des déchets.

Les biosorbants magnétiques, en particulier, présentent des avantages supplémentaires liés à leur grande surface spécifique, de la présence de nombreux sites actifs, et de leur facilité de séparation à l'aide d'un champ magnétique [28- +]].

III. CASUARINA EQUISETIFOLIA (FILAO)

III.1. Définition

Casuarina equisetifolia est un arbre à croissance rapide, aux feuilles persistantes, appartenant à la famille des *Casuarinaceae*. Il peut atteindre une hauteur d'environ 50 mètres et se caractérise par un tronc droit, une couronne étalée et des branches pendantes. Apprécié pour son utilisation polyvalente, il se développe dans divers environnements, notamment les zones côtières, les forêts claires ainsi que les régions tropicales et subtropicales. Son bois est apprécié pour sa résistance mécanique et sa durabilité, ce qui le rend utile en construction et comme source d'énergie.

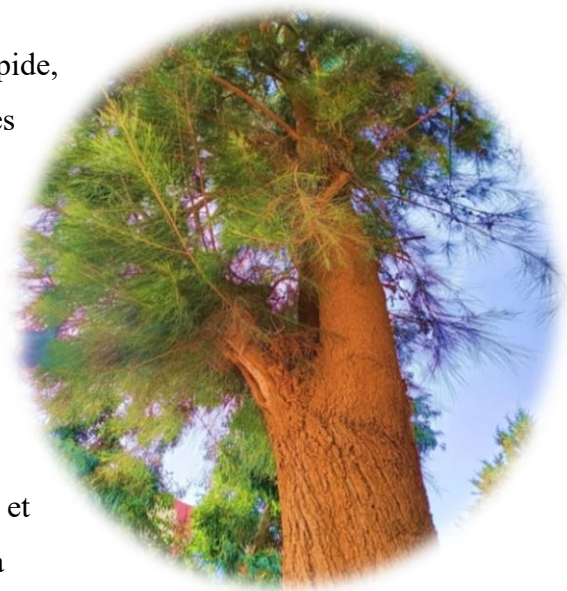


Figure A.9 : L'arbre de *C. equisetifolia*

Par ailleurs, cette espèce est riche en composés bioactifs, lui conférant un intérêt dans les domaines environnemental, industriel et médicinal.

III.2. Caractéristiques des différentes parties de *Casuarina equisetifolia*

Casuarina equisetifolia est une espèce arborée se caractérisant par des feuilles très petites, réduites et disposées en verticilles de 7 à 8 feuilles par nœud. Ces feuilles sont portées par des rameaux tombants, fins et sillonnés, mesurant entre 23 et 38 cm de long. La section transversale de ces rameaux est angulaire ou courbée, et leur surface peut être lisse ou couverte de poils.



Figure A.10 : Feuilles de *C. equisetifolia*

La floraison de *C. equisetifolia* a lieu deux fois par an. L'espèce est hermaphrodite et pollinisée par le vent. Les fleurs mâles, organisées en épis ou en verticilles, apparaissent environ deux ans après la plantation. Les fleurs femelles se forment à l'extrémité des branches latérales et se développent rapidement après leur apparition.



Figure A.11: Fleurs de *C. equisetifolia*

Les fruits ressemblent à de petites cônes ronds et durs d'environ 2 cm. Leur maturation a lieu en juin et en décembre. À maturité, ils deviennent ovales, de couleur rouge brunâtre ou grise, et contiennent entre 70 et 90 graines ailées. Lorsque les fruits sont complètement mûrs, ils prennent une teinte brun pâle et ne renferment généralement qu'une seule graine [31].



Figure A.12 : Fruit de *C. equisetifolia*

III.3. Composition Biochimique et Morphologie

L'analyse phytochimique préliminaire de différents composants de *Casuarina equisetifolia* indique la présence de glucides, alcaloïdes, protéines, glycosides, saponines, composés phénoliques, flavonoïdes, tanins, stéroïdes, gomme, sucres réducteurs et triterpénoïdes...

L'analyse chimique des composants végétaux de *Casuarina equisetifolia* est représentée dans le tableau ci-dessous [32].

Tableau A.3 : Analyse chimique des différents composants végétaux de *Casuarina equisetifolia*

Composants de plante	Glucides (mg/g)	Protéines (mg/g)	Phénols (mg/g)
Feuilles fraîches	13,80	0,046	27,18
Feuilles séchées	46,31	00,68	19,18
Écorces	29,45	01,04	09,79
Racines	53,89	00,04	27,65

Les constituants chimiques de *Casuarina* sont représentés d'une grande diversité de composés bioactifs. Ils appartiennent à plusieurs familles chimiques, contribuant aux propriétés biologiques et aux applications potentielles de la plante. Parmi les principaux, on peut citer :

III.3.1. Les Tanins

Les tanins condensés de l'écorce de la tige et de la racine fine de *Casuarina equisetifolia* sont des composés polyphénoliques secondaires courants dans de multiples espèces végétales. Ils ont une forte affinité aux protéines grâce à leur composition moléculaire. Ils sont majoritairement composés de procyanidine, avec présence de prodelphinidine et de propélargonidine, l'épicatéchine comme unité dominante. Leur structure polymérique varie selon l'organe. Les analyses DPPH et FRAP prouvent une forte activité antioxydante, révélant leur potentiel comme source naturelle d'antioxydants pour les industries alimentaire et nutraceutique [33,34].

La figure A.13 ci-dessous indique quelques structures des tanins de *C.Equistefolia*.

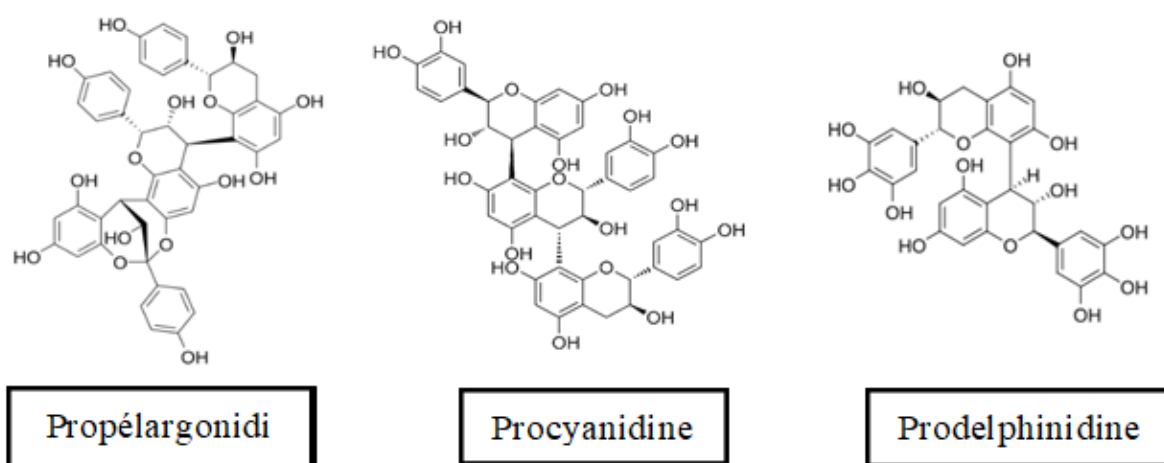


Figure A.13 : Structures des tanins.

III.3.2. Composées phénolique et flavonoïdes

Les composés phénoliques, notamment les flavonoïdes et les acides phénoliques, sont majoritairement concentrés dans les feuilles de *Casuarina equisetifolia*. Ces molécules possèdent des propriétés antioxydantes essentielles, protégeant les cellules des effets néfastes des radicaux libres et influe sur la coloration des fleurs et des fruits.

Huit composés phénoliques majeurs ont été identifiés par l'analyse de chromatographie liquide haute performance des feuilles de *Casuarina equisetifolia*, dont l'acide gallique, protocatéchique, chlorogénique, p-hydroxybenzoïque, p-coumarique, syringique, vanillique et salicylique. Ces composés varient en type et en concentration selon la région de récolte de la plante, suggérant l'influence des conditions environnementales sur leur composition.

III.3.3. Les alcaloïdes

Les alcaloïdes sont des composés azotés présents dans plusieurs plantes, y compris *Casuarina equisetifolia*. Ils rassemblent des substances bioactives comme la nicotine et la morphine. Dans cette espèce, la casuarine est le seul alcaloïde identifié, elle est isolée à partir de l'écorce de la plante [35].

III.3.4. Les composés phytostérols

Les phytostérols sont des molécules d'origine végétale appartenant à la famille des stérols, présentant une analogie structurale avec le cholestérol. Constitués d'un noyau tétracyclique et d'une chaîne latérale de 17 atomes de carbone, ils assurent un rôle clé dans la stabilisation des membranes cellulaires et la régulation hormonale.

La composition de ces molécules est spécifique à chaque espèce végétale. Chez *Casuarina equisetifolia*, les phytostérols majoritaires sont : le bêta-sitostérol, le cholestérol, le stigmastérol, le campestérol et des dérivés du cholest-5-en-3-bêta-ol [36].

IV. LES NANOPARTICULES MAGNETIQUES

IV.1. Les nanoparticules

IV.1.1. Définition

Les nanoparticules sont des structures dont au moins une dimension est inférieure à 100 nm, ce qui leur confère des propriétés uniques à l'échelle nanométrique. La forte proportion d'atomes en surface augmente considérablement leur capacité d'échange et modifie leurs propriétés physico-chimiques.

À l'échelle nanométrique, ces particules présentent des comportements radicalement différents de leurs homologues macroscopiques, grâce à leur rapport surface/volume élevé et aux effets quantiques associés à leur taille réduite.

IV.1.2. Dispersion colloïdale des nanoparticules

Une dispersion colloïdale est un système multiphasique. On y trouve des particules ultrafines en suspension dans un milieu continu, sans être dissoutes. Ces colloïdes restent visuellement homogènes grâce à leur taille réduite, généralement comprise entre 2 et 200 nanomètres.

La stabilité de ces systèmes repose sur l'équilibre entre les forces d'attraction (Van der Waals) et les forces de répulsion électrostatique, empêchant les particules de s'agglomérer malgré leur mouvement constant. Elles se situent entre les suspensions classiques et les solutions homogènes [12].

IV.3. Ferrofluide

IV.3.1. Définition

Les ferrofluides sont des solutions colloïdales ultrastables, formées de nanoparticules ferromagnétiques (10 à 100 nm) en suspension dans un liquide porteur, tel qu'un solvant organique ou de l'eau. Leur stabilité est garantie par l'agitation thermique, qui empêche la décantation des particules et confère à la solution de fortes propriétés magnétiques, lui donnant un comportement magnétique unique. Cette stabilité est influencée par plusieurs facteurs, notamment la taille



Figure A.14 : Ferrofluide

des particules et l'équilibre entre diverses forces : les interactions de Van der Waals, l'énergie magnétique, la répulsion interparticulaire, l'agitation thermique et la gravité. En présence d'un champ magnétique, les particules interagissent fortement avec le solvant, diffusant leurs propriétés magnétiques à l'ensemble du fluide.

Ce dernier conserve son homogénéité et réagit au champ magnétique en se déplaçant ou en changeant de forme. Les particules magnétiques qui le composent sont principalement constituées d'oxydes comme la magnétite (Fe_3O_4), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou des ferrites de type MFe_2O_4 (où M est un cation divalent comme Co^{2+} ou Mn^{2+}).

IV.3.2. Composition chimique

Les ferrofluides sont constitués de nanoparticules magnétiques dispersées dans un liquide porteur, assurant leur fluidité, leur stabilité et la conservation de leurs propriétés magnétiques tout en restant homogènes et fonctionnels.

IV.3.2.1. Les particules magnétiques

Les particules magnétiques utilisées sont le plus souvent des oxydes, comme les ferrites, obtenus par broyage ou synthèse chimique en milieu aqueux. Certaines particules métalliques, comme le fer, le nickel ou le cobalt, possèdent une aimantation plus élevée, mais leur tendance à s'oxyder rapidement peut réduire leur efficacité magnétique.

IV.3.2.2. Le liquide porteur

La sélection du liquide porteur dépend des exigences spécifiques de l'application. Les solvants organiques (hydrocarbures, huiles de silicone, polyphényléther) sont couramment utilisés dans l'industrie en raison de leur stabilité thermique, tandis que les solvants polaires (eau, alcools) sont privilégiés dans le domaine médical [37].

V. LES BIOSORBANTS MAGNETIQUES

L'intégration de nanoparticules magnétiques aux biosorbants a permis de développer des matériaux facilement récupérables par champ magnétique, optimisant ainsi l'adsorption et la séparation des particules fines. L'association des aiguilles de *casuarina equisetefolia* avec les nanoparticules métalliques améliore l'efficacité du traitement, tout en offrant des avantages économiques, flexibles et durables pour la décontamination de l'eau [38].



Figure A.15 : Biosorbant magnétique

V.1. Synthèse de biosorbant magnétique

Le biosorbant magnétique est un matériau hybride stable, efficace pour la dépollution et facilement récupérable grâce à ses propriétés magnétiques. Sa synthèse repose sur plusieurs étapes clés. Elle commence par la sélection et le traitement de la biomasse, provenant de résidus agricoles, de bois, d'algues ou de déchets organiques. Ensuite, des nanoparticules magnétiques, principalement à base de magnétite (Fe_3O_4), sont synthétisées par la coprécipitation ou la synthèse hydrothermale en milieu basique.

Ces particules sont ensuite incorporées au FF par adsorption, greffage chimique ou encapsulation dans des matrices polymériques. Enfin, le matériau magnétique obtenu est caractérisé à l'aide de techniques analytiques comme l'analyse Thermogravimétrique et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), afin d'évaluer sa structure et ses performances d'adsorption [39].

V.2. Mécanisme des biosorbants magnétiques

La décontamination de l'eau à l'aide de biosorbants magnétiques repose sur des interactions physiques et chimiques qui facilitent l'adsorption des contaminants. Ce processus est principalement influencé par la présence de groupes fonctionnels spécifiques à la surface du biosorbant, tels que les carboxyles, amines, thiols, carboxylates et groupes ammonium. L'efficacité de l'adsorption dépend fortement du pH de la solution et de la charge de surface du matériau, ce qui permet la rétention aussi bien des cations que des anions selon les conditions du milieu.

V.2.1. Adsorption des cations (ex. métaux lourds)

Les mécanismes reposent sur plusieurs interactions, notamment l'attraction électrostatique, la complexation, l'échange d'ions et la formation de liaisons hydrogène. Ces mécanismes sont facilités par des groupes fonctionnels spécifiques : carboxyles (-CO), esters (-COO), hydroxyles (-OH) et amines (-NH₂). De plus, la présence de métaux comme le fer, le nickel et le titane améliore l'efficacité de l'adsorption en renforçant ces interactions.

V.2.2. Adsorption des anions (ex. nitrates, phosphates)

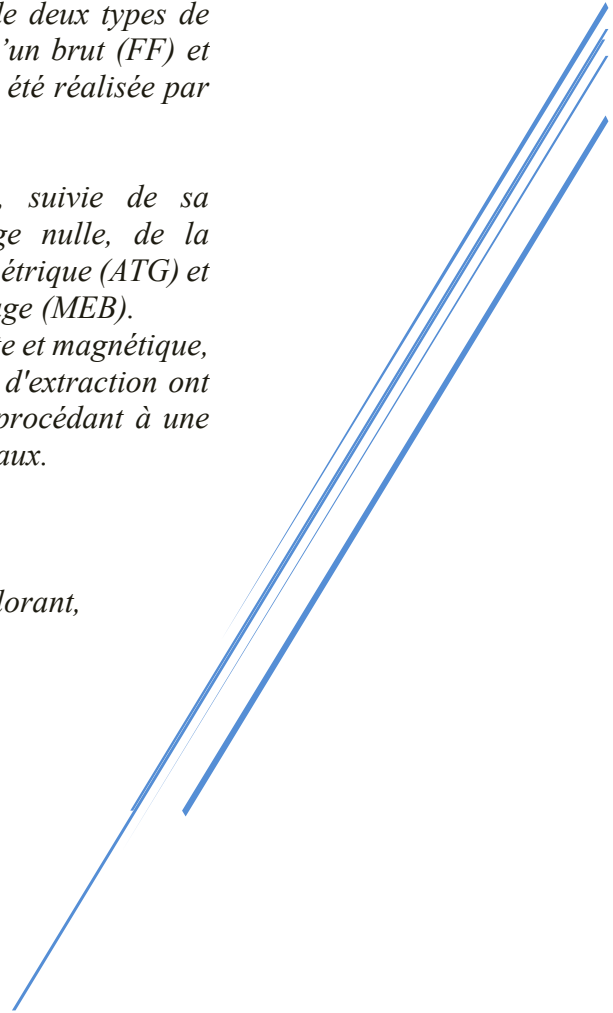
Le mécanisme fonctionne de manière similaire, principalement grâce aux forces électrostatiques et aux liaisons hydrogène. Les groupes responsables de cette interaction incluent également les carboxyles (-CO), les hydroxyles (-OH) et les amines (-NH₂) [39,40].

PARTIE B : ETUDE EXPERIMENTALE

Ce chapitre présente les expériences menées, les matériels et produits utilisés et les méthodes d'analyse adoptées. L'étude porte sur l'adsorption du BG en solution aqueuse à l'aide de deux types de biosorbants élaboré à partir de feuilles de filao : l'un brut (FF) et l'autre magnétique (FFM). L'analyse du colorant a été réalisée par spectrophotométrie UV-Visible.









Ce travail s'articule autour de deux axes principaux

- ✓ *La préparation du biosorbant magnétique, suivie de sa caractérisation à l'aide du point de charge nulle, de la spectroscopie FTIR, de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et de l'analyse microscopie électronique à balayage (MEB).*
- ✓ *Application du biosorbant, sous ses formes brute et magnétique, pour l'adsorption de colorant BG. Des études d'extraction ont été menées afin d'optimiser le processus, en procédant à une analyse rigoureuse des paramètres expérimentaux.*
 - *L'effet de la masse*
 - *L'effet de pH*
 - *L'effet du temps de contact,*
 - *L'effet de la concentration initiale en colorant,*
 - *L'effet de la température.*
 - *L'effet des forces ionique*



I. INSTRUMENTS DE LABORATOIRE ET APPAREILLAGE

L'étude a été réalisée à l'aide d'une variété d'instruments de laboratoire et d'équipements avancés, permettant une caractérisation précise des échantillons et une optimisation des paramètres expérimentaux.

<i>Instruments de laboratoire</i>	<i>Appareillage</i>
<p><i>Erlenmeyers</i></p> 	<p><i>pH-mètre de marque (Adwa)</i></p> 
<p><i>Fioles</i></p> 	<p><i>Une balance analytique électronique (OHAUS)</i></p> 
<p><i>Béchers</i></p> 	<p><i>Agitateur multiposte (HAIER PLATE-FORME SECOUEUR)</i></p> 
<p><i>Pipettes</i></p> 	<p><i>Etuve de marque (MEMMERT)</i></p> 











<p><i>Micropipette</i></p> 	<p><i>Spectrophotomètre UV-Visible</i></p> 
<p><i>Verre de montre</i></p> 	<p><i>Analyse thermogravimétrie (ATG)</i></p> 
<p><i>Tubes à essais</i></p> 	<p><i>Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)</i></p> 
<p><i>Aimant</i></p> 	<p><i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i></p> 
<p><i>Plaque thermostaté</i></p> 	<p><i>Centrifugeuse</i></p> 

Figure B.1 : instruments et appareillages de laboratoire

II. RÉACTIFS

Les expériences ont été conduites avec des produits chimiques spécifiques (Tableau B.1), permettant d'optimiser la précision des mesures et de garantir la reproductibilité des résultats.

Tableau B.1 : Propriétés physico-chimiques et caractéristiques des réactifs utilisés.

<i>Produits</i>	<i>Formule</i>	<i>Pureté</i>	<i>Fournisseur</i>
<i>Brillant Green</i>	$C_{27}H_{34}N_4O_4S$	90.0%	SIGMA
<i>Chlorure de fer(II) tétrahydraté</i>	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	98,0%	FISHER SCIENTIFIC
<i>Chlorure de fer(III) hexahydraté</i>	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	97.0%	MERCK
<i>Nitrate de potassium</i>	KNO_3	99.0%	FLUKA
<i>Hydroxyde de sodium</i>	$NaOH$	98.0%	SIGMA-ALDRICH
<i>Méthanol</i>	CH_3OH	99.8%	SIGMA-ALDRICH
<i>Chlorure de sodium</i>	$NaCl$	99.9%	CARLO-ERBA
<i>Acide nitrique</i>	HNO_3	69.1%	VWR

III. PRÉPARATION DE BIOSORBANT BRUT

La préparation du biosorbant implique plusieurs étapes clés visant à garantir son efficacité et son adéquation au processus d'adsorption. Les étapes essentielles sont les suivantes :

- **Prétraitement et nettoyage** : Élimination des impuretés et des particules indésirables afin de préparer la matière première pour les traitements ultérieurs : les feuilles de *filao* ont subi une purification par l'eau distillée dans le but d'éliminer les impuretés.
- **Séchage** : les feuilles ont été séchées dans l'étuve, entre 50-60 °C.
- **Broyage/Tamissage** : l'utilisation du broyage a pour but de réduire les tailles des particules à moins de 200 μm , le tamisage a été effectué afin de garantir l'homogénéité des particules, cette étape a été réalisée de manière mécanique à l'aide d'un tamis.



Figure B.2 : Biosorbant brut : *feuilles de filao*.

IV. ELABORATION DE FERROFLUIDE MAGNETIQUE

La synthèse des nanoparticules magnétiques a été réalisée par un procédé classique de coprécipitation chimique. Les nanoparticules magnétiques Fe_3O_4 ont été élaboré par la coprécipitation des ions ferreux (Fe^{2+}) et ferriques (Fe^{3+}) en présence d'hydroxyde de sodium (NaOH). Une quantité de 0,64 mol de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été associée à une solution de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à une concentration de 1,28 M dans 250 mL d'eau distillée, afin de maintenir un rapport $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} = 2$. Une fois que le mélange a été totalement dissous à température ambiante, 50 mL d'hydroxyde de sodium (1,5 M) a été ajouté progressivement au mélange réactionnel, sous agitation mécanique de 300 tr/min.

L'ajout des premières gouttes de la base entraîne immédiatement l'apparition d'un précipité noir, révélant la formation de Fe_3O_4 (*magnétite*).

Les nanoparticules de Fe_3O_4 ont été isolées par effet magnétique (aimant), puis soumises à quatre cycles de purification utilisant un mélange d'eau distillée et d'éthanol afin d'éliminer les impuretés inertes. Pour finir, disperser à nouveau les nanoparticules Fe_3O_4 dans l'eau avec une sonication de 5 min, afin de produire une suspension de ferrofluide magnétique à bas d'oxyde de fer [41,42].



V. PROCESSUS DE MAGNETISATION

Une quantité de 1 g de biosorbant est mélangée à 5 g de ferrofluide dans 30 mL de méthanol, puis soumise à une agitation de 250 tr/min pendant 5 heures. Le mélange est ensuite exposé à l'air libre durant 24 heures afin de garantir l'évaporation complète du solvant. Les particules magnétiques sont ensuite rincées à quatre reprises avec de l'eau distillée, puis séchées dans une étuve à 50 °C.



Figure B.3 : *Biosorbant magnétique*

VI. ANALYSE DE BIOSORBANT MAGNETIQUE

VI.1. Microscopie électronique à balayage « MEB »

La microscopie électronique à balayage est un procédé d'imagerie de haute précision destiné à fournir des vues précises de la surface d'un échantillon. Le MEB permet une analyse approfondie de la morphologie, de la texture et la granulométrie des matériaux et sa capacité à explorer la structure des matériaux à l'échelle microscopique et nanométrique [43].

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage HITACHI-SEM (TM-1000), à une tension de 15 kV à l'université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.

VI.2. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans un échantillon en analysant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Lorsque l'énergie transmise par le rayonnement infrarouge correspond à l'énergie de vibration d'une liaison, celle-ci absorbe la radiation, entraînant une diminution de l'intensité du signal détecté [44].

Les spectres Infra-Rouge ont été enregistrés dans une gamme de longueur d'onde entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer au niveau de "Laboratoire des Substances Naturelles et Bioactives" (LASNABIO) à l'Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.

VI.3. Analyse thermogravimétrique « ATG »

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode analytique permettant de mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température, offrant ainsi des informations sur sa stabilité thermique et ses transformations physico-chimiques. Toute réduction de la masse est ainsi intégrée à une réponse de détérioration thermique [45].

Les analyses thermogravimétriques ont été obtenues à l'aide d'une TGA haute résolution (TA Instruments Q Series Q 600 SDT) de laboratoire d'Applications des Électrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO).

VI.4. La spectroscopie UV-Visible

Elle repose sur l'affinité des ondes lumineuses et de la substance dans le champ voisin de l'ultraviolet à l'extrême voisinage de l'infrarouge, c'est-à-dire entre 180 et 1100 nm. Cette section de l'intervalle spectrale fournit des résultats insuffisants cristallographiques, cependant à un impact considérable en analyse quantitative. Les estimations d'absorbance des substances dans l'immédiate proximité de l'UV et le visible sous l'effet de la loi de Beer-Lambert forment le fondement du procédé référencé comme la notion globale d'analyse spectrophotométrie quel que soit le domaine spectral détecté dans le visible [46].

L'équation de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon l C \quad (\text{Eq B.1})$$

A : Absorbance ;

ϵ : coefficient d'extinction molaire (mg.L.cm^{-1}) ;

l : épaisseur de la cellule optique (cm) ;

C : concentration de l'élément recherché (mg/L).

VI.5. Le pH de charge zéro (pH_{PCZ})

Le point de charge zéro ainsi réputé sous l'appellation de point isoélectrique, il est lié à l'indicateur du pH du milieu auquel le résultat des charges de polarité différentes (charge nette) de la surface est nulle, le PCZ est primordial dans le processus d'adsorption [47].

- **Mode opératoire**

Le point de charge zéro a été évalué selon la méthode de l'addition du sel en appliquant une solution de KNO_3 à 0,1 M. Le pH de la solution de sel a été ajusté dans une gamme variant de 1,5 à 8,5 par le biais des solutions de NaOH 0,1 M et HNO_3 0,1 M. Des solutions salines de 10 mL après un ajustement de pH, ont été intégrées avec 0,02 g du biosorbant et maintenues sous agitation sur un banc vibrant pendant une durée de 24 heures, ensuite le pH final de chacune des solutions a été déterminé.

VII. PREPARATION DE LA SOLUTION DU COLORANT "VERT BRIANT "

La solution de BG, à une concentration de 50 mg/L, a été préparée en dissolvant une quantité de 0,1 g de colorant dans une fiole jaugée de 2 L, remplie avec de l'eau distillée jusqu'à dissolution complète.

VIII. ETUDE D'ADSORPTION DU BRILLANT GREEN PAR BIOSORBANT BRUT ET MAGNETIQUE

L'extraction du colorant en milieu aqueux a été réalisée par la méthode liquide-solide, à l'aide d'Erlenmeyers. Une masse précise de biosorbant a été mise en contact avec 5 mL d'une solution contenant le colorant. L'agitation a été assurée pendant une période adéquate, sous des conditions maîtrisées, afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. À la fin de l'extraction, les phases solide et liquide sont séparées : par centrifugation dans le cas de FF, ou à l'aide d'un aimant dans le cas de FFM.

VIII.1. Effet de masse

Des quantités variables de FF ou FFM, allant de 0,0075 g à 0,0300 g, ont été pesées et introduites dans des erlenmeyers contenant une solution de colorant à concentration constante. L'agitation a été maintenue à 250 tpm à l'aide d'un banc vibrant à multipostes. Après le temps d'équilibre, la solution a été prélevée pour une analyse UV-visible à une longueur d'onde de 625 nm. Les rendements d'extraction R (%) et les capacités d'adsorption Q (mg/g) ont été calculés pour chaque masse de biosorbant.

VIII.2. Effet de pH initial

L'effet du pH sur l'adsorption a été étudié en dispersant une masse constante de FF ou magnétique dans des erlenmeyers contenant 5 mL de la solution de colorant à concentration constante. L'adsorption a été réalisée à différents pH, variant de 2 à 10, ajustés par l'ajout de gouttes de solutions diluées d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH). Les erlenmeyers ont été placés sous agitation à 250 tpm à l'aide d'un banc vibrant à multipostes, pendant un temps suffisant pour atteindre l'équilibre.

A la fin de l'extraction, les échantillons ont été analysés par spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde précise $\lambda=625$ nm. Le rendement d'extraction R % et la capacité d'adsorption Q (mg/g) sont calculés pour chaque pH.

VIII.3. Effet de temps de contact

Lors de l'étude de la cinétique d'adsorption du BG par FF ou FFM à température ambiante, la mise en contact d'un volume de 5 mL de solution de colorant de la même concentration avec une masse constante de FF ou magnétique dans un erlenmeyer. L'agitation a été maintenue à une vitesse moyenne de 250 tr/min à l'aide d'un banc vibrant à multipostes à un pH optimal. Des échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps allant de 1 à 120 minutes, et séparés soit par centrifugation dans le cas du FF, soit à l'aide d'un aimant pour le FFM.

La solution a ensuite été analysée par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde $\lambda = 625$ nm. Le rendement d'extraction R (%) et la capacité d'adsorption Q (mg/g) sont calculés pour chaque temps.

VIII.4. Effet de concentration initiale

Dans le cadre de l'étude de l'effet de la concentration initiale, des solutions de colorants de concentrations comprises entre 5 et 50 mg/L ont été préparées dans des erlenmeyers. Chacune d'elles a été mise en contact avec une masse constante de FF ou FFM, à un pH optimal. L'agitation a été assurée à 250 tpm à l'aide d'un banc vibrant à multipostes, jusqu'à le temps d'équilibre. Après ce temps, des échantillons ont été prélevés et analysés par spectrophotométrie UV-Visible. Une fois l'extraction est terminée, les échantillons sont

prélevés pour chaque solution et analysés par UV-Visible à $\lambda=625$ nm. Le rendement d'extraction R (%) et la capacité d'adsorption Q (mg/g) sont calculés pour chaque concentration initiale en BG.

VIII.5. Effet de Température

L'effet de la température sur la fixation du BG par FF ou FFM a été étudié à diverses températures : 16, 25, 35, 45 et 55 °C. Pour chaque expérience, une masse de biosorbant a été mise en contact dans 5 mL d'une solution de colorant.

Les échantillons ont ensuite été transférés dans un bain-marie thermostaté pour maintenir la température souhaitée. L'agitation a été assurée pendant le temps d'équilibre. Après l'extraction, les solutions séparées ont été analysés par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde de $\lambda = 625$ nm, le rendement d'extraction R (%) ainsi que la capacité d'adsorption Q (mg/g) ont été calculés pour chaque température.

VIII.6. Effet de force ionique

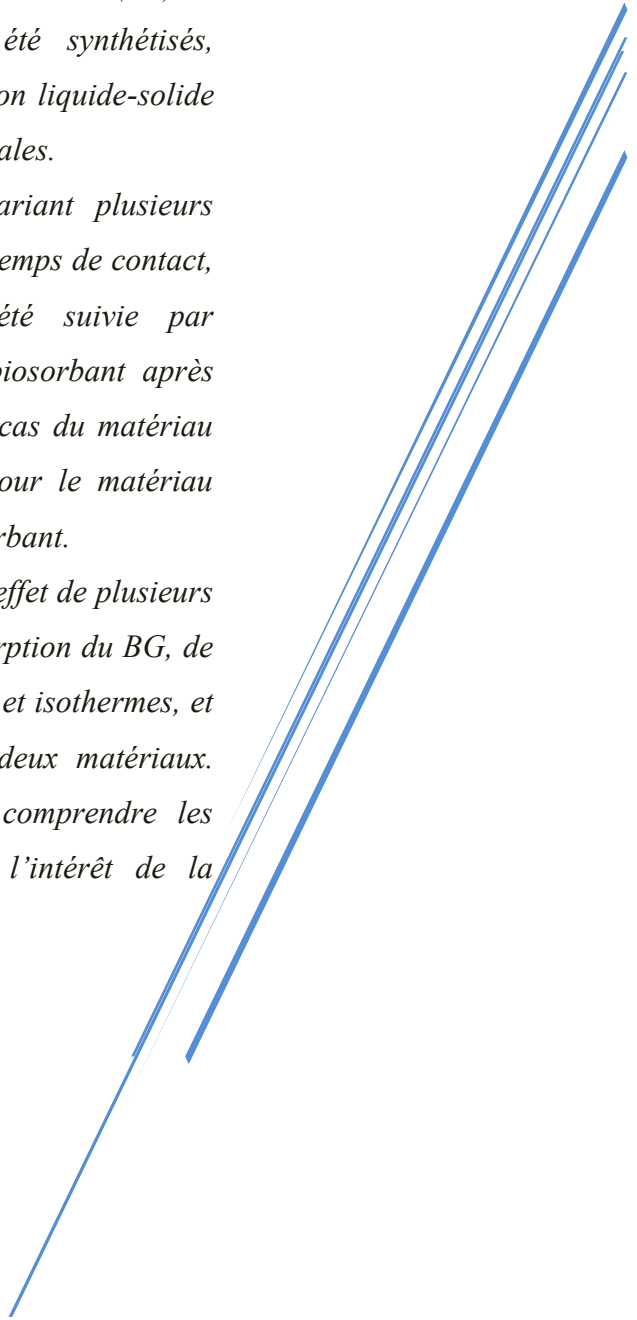
L'effet des sels sur l'adsorption du colorant BG par un FF ou FFM a été étudié en utilisant deux sels différents. Dans chaque erlenmeyer, une masse de FF ou magnétique a été dispersé dans un volume de 5 mL de solution aqueuse de polluant à une concentration de 50 mg/L, à un pH optimal. Différentes quantités de sels (NaCl et KNO₃), ont été introduites dans les mélanges, qui ont ensuite été mis sous agitation à 250 tpm à l'aide d'un banc vibrant multiposte, pendant le temps d'équilibre nécessaire (30 min pour FF et 15 min pour le FFM. À la fin de l'extraction, la concentration du colorant non fixé a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde de $\lambda = 625$ nm. Le rendement d'extraction R(%) ainsi que la capacité d'adsorption Q (mg/g) ont été calculés pour chaque sel.

PARTIE C : RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'adsorption du BG en solution aqueuse en utilisant deux types de biosorbants élaboré à partir d'aiguilles de filao : l'un brut (FF) et l'autre magnétique (FFM). Ces matériaux ont été synthétisés, caractérisés, puis utilisés dans un procédé d'extraction liquide-solide afin d'évaluer leurs performances en conditions optimales.

Les essais ont été réalisés en laboratoire en variant plusieurs paramètres opérationnels (pH, masse de biosorbant, temps de contact, température...), et l'efficacité d'adsorption a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible. La séparation du biosorbant après adsorption a été assurée par centrifugation dans le cas du matériau brut, et par application d'un champ magnétique pour le matériau magnétique, ce qui simplifie la récupération de l'adsorbant.

L'objectif de cette section est de mettre en évidence l'effet de plusieurs paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption du BG, de modéliser le processus à l'aide de modèles cinétiques et isothermes, et de comparer profondément les performances des deux matériaux. L'ensemble de ces résultats permettra de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu et de mettre en avant l'intérêt de la magnétisation du biosorbant.



I. METHODOLOGIE D'ANALYSE DU BRILLANT GREEN EN SOLUTION AQUEUSE PAR UV-VISIBLE

L'analyse du BG été effectuée par un spectrophotomètre UV-Visible. La longueur d'onde maximale d'absorption a été déterminée en analysant une solution de BG par balayage spectral dans l'intervalle de 400 à 800 nm. Le spectre obtenu présente une bande structurée avec un maximum d'absorption à 625 nm. Les concentrations résiduelles du colorant en solution ont été calculées par interpolation à l'aide d'une courbe d'étalonnage, selon la loi de Beer-Lambert [19].

I.1. Courbe d'étalonnage

Pour effectuer la courbe d'étalonnage du BG. Un dosage a été effectué à différentes concentrations comprises entre 1 mg/L et 7 mg/L.

La courbe d'étalonnage pour le BG est représentée dans la figure C.1

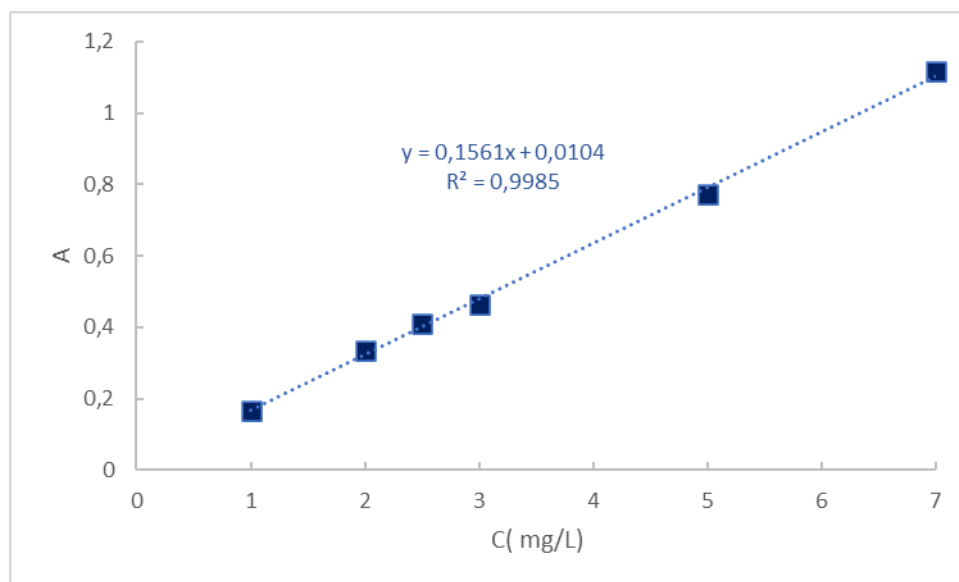


Figure C.1 : La courbe d'étalonnage du BG.

Le graphique obtenu montre une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration dans l'intervalle étudié, ce qui confirme que le système suit la loi de Beer-Lambert. L'ajustement linéaire est validé par un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9985$, avec l'équation suivante :

$$\text{Absorbance} = 0,1561 [\text{BG}] + 0,0104 \quad (\text{Eq C.1})$$

L'équation obtenue permet d'exprimer la concentration du BG en fonction de l'absorbance mesurée. Cette relation servira par la suite à déterminer la concentration résiduelle du BG à partir des mesures spectrophotométriques.

$$[\text{BG}] = \frac{\text{Absorbance} - 0,0104}{0,1561} \quad (\text{Eq C.2})$$

II. CARACTERISATION DES BIOSORBANTS BRUT ET MAGNETIQUE

II.1. Détermination des points isoélectrique (PH_{PCZ})

Le point de charge zéro (pH_{pcz}) met en évidence le comportement de surface du FF ou FFM. Ce paramètre permet d'identifier la nature des charges présentes à sa surface en fonction du pH du milieu, influençant ainsi ses interactions avec les espèces ioniques en solution [48].

Les graphiques ci-dessous (C.2) représentent la différence entre le pH final (pH_f) et le pH initial (pH_i) en fonction du pH initial (pH_i) pour FF et FFM. Le pH de point de charge zéro (pH_{pcz}) a été extrait du point d'intersection de cette courbe avec l'axe des abscisses.

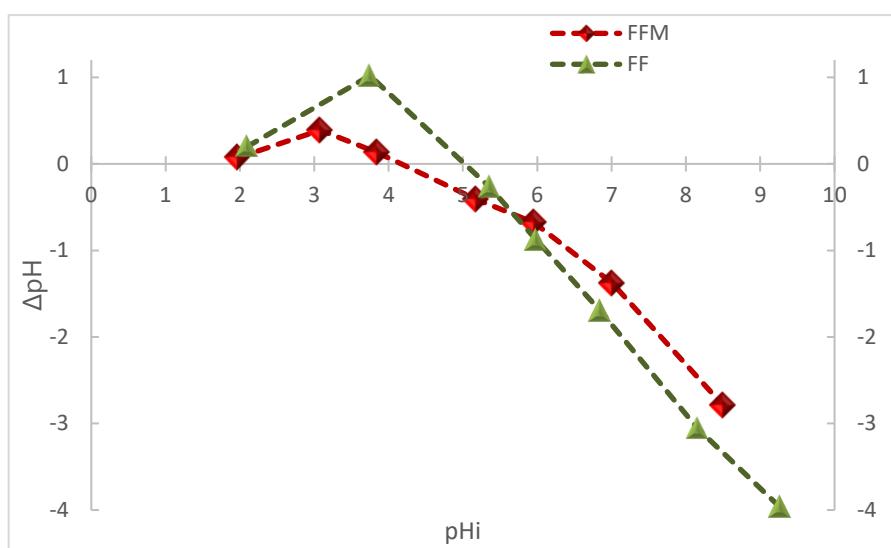


Figure C.2 : pH de charge zéro des biosorbants brut et magnétique.

Les résultats présentés dans la figure C.2 montre que le point de charge zéro (pH_{pcz}) du FF est de $5 \pm 0,1$. Cela signifie que la surface du biosorbant est électriquement neutre à ce pH. Lorsque le pH du milieu est supérieur à cette valeur, les groupes fonctionnels présents à la surface (tels que les hydroxyles, carboxyles ou phénoliques) tendent à libérer des protons (H^+), conférant ainsi une charge globale négative à la surface du biosorbant. À l'inverse, lorsque le pH est inférieur à $5 \pm 0,1$, la surface devient globalement positive en raison de la protonation de ces groupes fonctionnels. Un comportement similaire a été observé pour le FFM, dont le pH_{pcz} a été évalué à $4 \pm 0,1$, le biosorbant présente également une charge négative lorsque le pH du milieu est supérieur à cette valeur, et une charge positive en dessous de ce seuil.

Ce phénomène influence directement l'efficacité de biosorption en modulant les interactions électrostatiques entre la surface du biosorbant et les espèces ioniques en solution colorée. Par exemple, à un pH supérieur au pH_{pcz}, la surface négative favorise l'attraction des cations métalliques, améliorant ainsi l'efficacité de l'adsorption. À l'inverse, à un pH inférieur au

pHpzc, la répulsion entre la surface positive du biosorbant et les cations peut réduire l'efficacité de la biosorption [49,50].

II.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) joue un rôle crucial dans l'identification des groupes fonctionnels présents sur FF et FFM.

La figure C.3 Présente le spectre FTIR correspondant aux matériaux brut et magnétique des feuilles de *filao*.

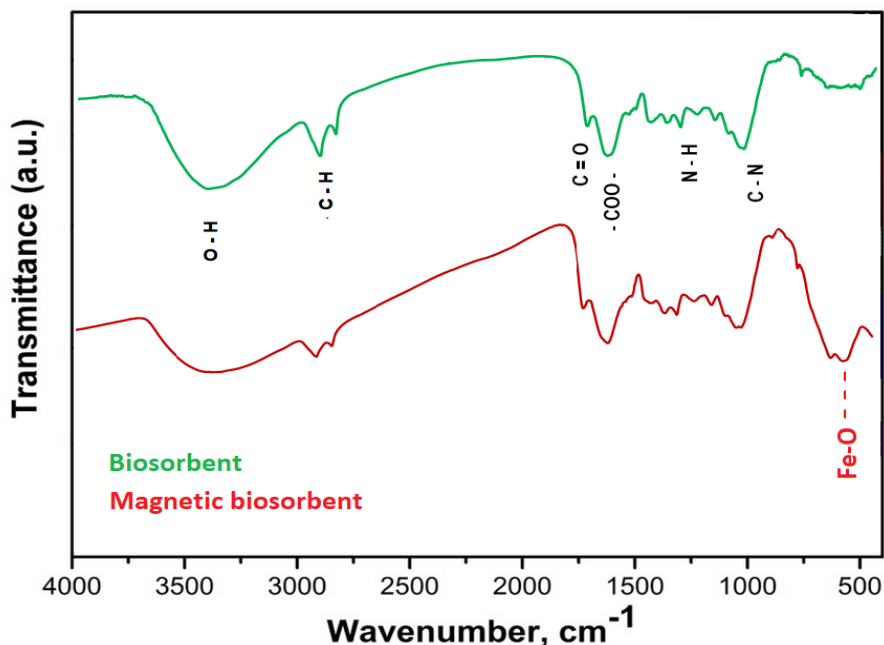


Figure C.3 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) de FF et FFM

Selon le spectre du FF, une large bande observée à 3429 cm^{-1} indique la présence de groupes hydroxyle ($-\text{OH}$) et amine ($-\text{NH}$). Une autre bande, située à 2923 cm^{-1} , est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons $\text{C}-\text{H}$ des groupes alkyles. La bande détectée à 1731 cm^{-1} correspond à l'élongation des liaisons carbonyle ($\text{C}=\text{O}$), probablement présente dans des groupes esters, acides carboxyliques ou aldéhydes. Par ailleurs, une bande à 1627 cm^{-1} est due aux vibrations des ions carboxylate ($-\text{COO}^-$).

Une bande de faible intensité, à 1451 cm^{-1} , est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons $\text{N}-\text{H}$ des groupes amines. Une autre bande, également de faible intensité, apparaît à 1317 cm^{-1} et peut être associée aux vibrations d'élongation des liaisons $\text{C}-\text{O}$; des alcools ou acides carboxyliques, pouvant faire partie de la lignine ainsi que de composés phénoliques et flavonoïdiques, des composants de *filao*. Enfin, une bande intense à 1035 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons $\text{C}-\text{N}$ des amines aliphatiques [49,51].

Pour le FFM la comparaison des spectres FTIR du FF et de sa forme magnétique montre que la majorité des bandes caractéristiques du matériau naturel sont conservées dans le FFM. Toutefois, l'apparition d'un nouveau pic à 578 cm^{-1} , attribué aux vibrations d'élongation du réseau Fe–O de la magnétite (Fe_3O_4), confirme la réussite de la fixation des nanoparticules magnétiques sur le support biosorbant [52].

II.3. Analyse Thermogravimétrique ATG- DTG

L'analyse thermogravimétrique (TGA) constitue une méthode couramment utilisée pour évaluer la stabilité thermique et la composition des matériaux. Les courbes ATG et DTG, représentant respectivement la perte de masse et la variation thermogravimétrique dérivée en fonction de la température pour deux types de biosorbants FF et FFM, sont présentées dans la figure C.4 [53].

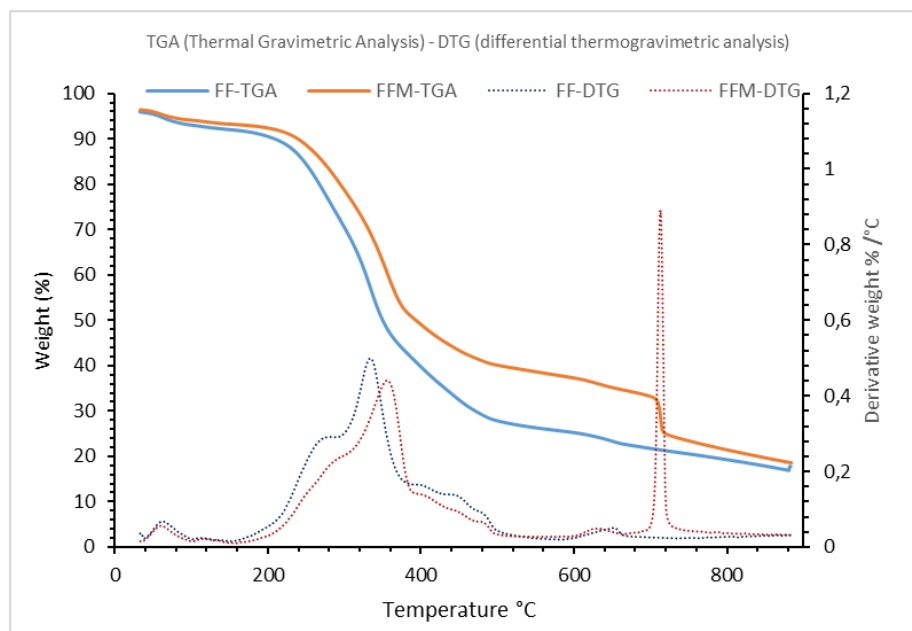


Figure C.4 : Spectres ATG et DTG de FF et FFM.

D'après la figure C.4, l'analyse thermogravimétrique révèle la présence de deux étapes de décomposition thermique pour FF et trois étapes pour FFM.

La première étape, comprise entre 80 et 100 °C, se caractérise par une faible baisse de température avec une perte de masse d'environ 5 %, correspondant à l'évaporation de l'eau physiquement adsorbée. La deuxième étape s'étend entre 200 et 500 °C, où la perte de masse est la plus importante (39%) liée à la dégradation thermique de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine présente dans la structure des feuilles de filao. Ce processus inclut également des phénomènes de dépolymérisation, de décarboxylation ainsi que la carbonisation, qui se produisent pour FF et FFM. Cette étape de dégradation du FF est divisée en deux régions.

- ✓ La première région est caractérisée par la présence d'un pic marqué sur la courbe DTG, située entre 200 et 250 °C, elle correspond à la zone où l'hémicellulose est principalement pyrolysée.
- ✓ La deuxième, située entre 250 et 400 °C, correspond à la zone où la cellulose est principalement pyrolysée.
- ✓ Une troisième étape, spécifique au FFM, est mise en évidence entre 650 et 750 °C. Elle est associée à une perte de masse importante due à la déshydroxylation des minéraux magnétiques présents dans la structure du nanocomposite [54].

II.4. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le matériau FF a été analysé par MEB pour identifier le changement de morphologie de surface avant et après magnétisation. Les micrographies obtenues pour ces matériaux ont été illustrés à la figure C.5.

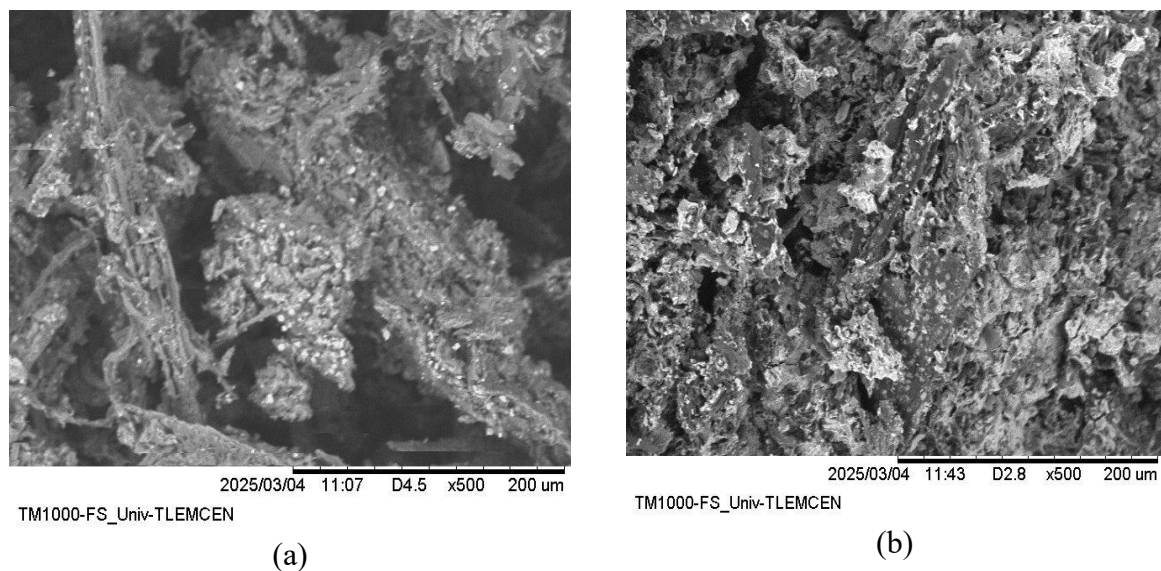


Figure C.5 : *Micrographies MEB de la surface des feuilles de filao: (a) FF, (b) FFM.*

L'analyse de la figure (C.5(a)) montre que FF présente une surface poreuse, caractérisée par de grandes cavités et composée d'agrégats de forme irrégulière. À l'inverse, le filao magnétique (figure C.5 (b)) révèle une surface sensiblement plus lisse et régulière, sur laquelle se répartissent des particules nanométriques, favorisant une augmentation notable de la porosité ainsi que de la surface spécifique du FFM [11].

III. ETUDE COMPARATIVE DE L'ADSORPTION DU BRILLANT GREEN PAR DES BIOSORBANT BRUT ET MAGNETIQUE

Le procédé d'adsorption est étudié en fonction de divers facteurs physico-chimiques influençant l'efficacité de deux biosorbants, l'un brut et l'autre magnétique, dans l'élimination du colorant BG en solution aqueuse. Ces paramètres incluent la masse du biosorbant, le pH, la concentration initiale du colorant, le temps de contact, la température et la présence de sels.

Chaque paramètre est modélisé séparément afin de comparer les performances des deux matériaux. Les résultats sont représentés sous forme de courbes, et les quantités adsorbées (Q) ainsi que les taux de rétention (R%) sont calculés selon les équations suivantes :

$$Q \text{ (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad \text{(Eq C.3)}$$

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{(Eq C.4)}$$

C_e : la concentration de colorant dans la phase aqueuse à l'équilibre (mg/L).

C_0 : la concentration initiale de colorant dans la phase aqueuse (mg/L).

V : le volume de la solution aqueuse.

m : la masse de biosorbant solide.

III.1. Effet de la masse des biosorbants brut et magnétique

La masse du biosorbant est un facteur important dans le processus d'adsorption. Elle détermine le nombre de sites actifs disponibles pour fixer les molécules du colorant. Pour obtenir la masse optimale, différentes masses de biosorbants allant de 0,0075 g à 0,03 g ont été testées pour comparer leur influence sur l'adsorption du BG, à la fois pour FF et FFM. La figure C.6 indique l'influence du dosage de FF et FFM sur l'élimination du BG d'une solution aqueuse [49].

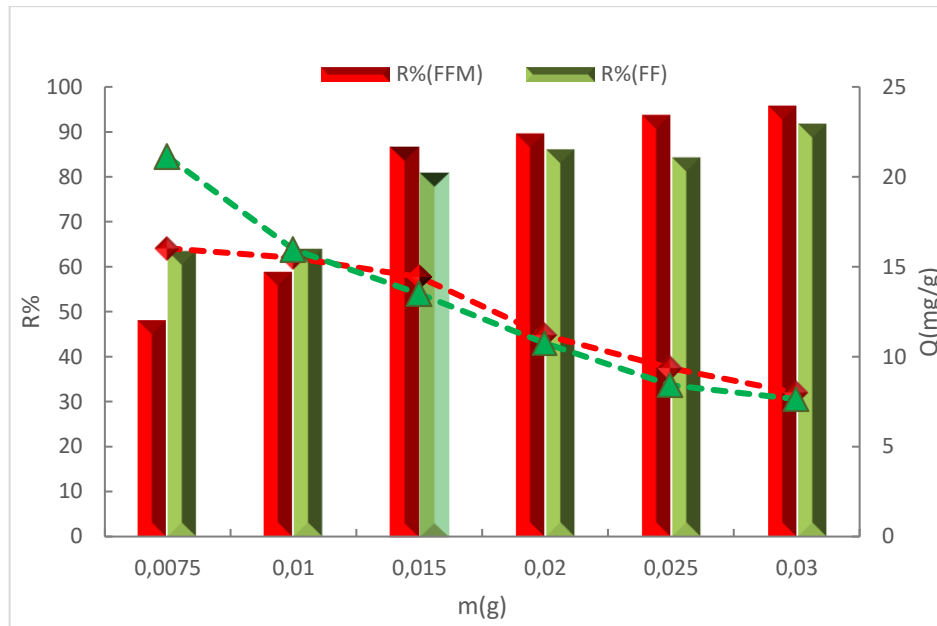


Figure C.6 : Effet de masse de FF et FFM, ($[BG]_0 = 50 \text{ mg/L}$, $pH_i=5$, $\phi = 250 \text{ tr/min}$).

D'après la figure C.6, l'efficacité maximale d'adsorption du colorant atteint une valeur de (80,86 %) pour FF et (86,82%) pour sa version magnétique ont été obtenu avec une masse de 0,015 g, tandis que la capacité d'adsorption a diminué pour atteindre sa valeur de (13,47 mg/g) pour le matériau brut et (14,42 mg/g) pour FFM.

Cette observation due à l'augmentation de la disponibilité des sites actifs à la surface des biosorbants avec l'accroissement de la dose, ce qui a entraîné une augmentation des rendements d'adsorption pour les deux types de biosorbants. Toutefois, la diminution apparente de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la masse peut sembler contradictoire. À des doses plus importantes des deux biosorbants, la quantité de sites actifs disponibles devient largement supérieure à celle des molécules de colorant présentes en solution. Cela entraîne une possible saturation des sites actifs et une répartition plus large du colorant sur un excès des biosorbants, ce qui se traduit par une réduction de la capacité d'adsorption, malgré l'augmentation globale du taux de rétention.

Toutefois, le matériau magnétique conserve une capacité légèrement plus élevée par rapport au FF, suggérant une meilleure affinité avec le colorant.

En résumé, l'augmentation de la masse de biosorbant permet d'améliorer l'efficacité d'élimination grâce à une meilleure disponibilité des sites actifs, mais au-delà d'un seuil (0,015 g) pour les deux matériaux, une saturation est observée sans augmentation significative de la quantité totale de polluant adsorbé. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre l'efficacité et la capacité d'adsorption. Par ailleurs, la magnétisation du biosorbant améliore

sensiblement le rendement d'élimination tout en conservant une capacité d'adsorption efficace ce qui en fait un matériau prometteur pour les procédés de traitement des effluents colorés.

III.2. Effet de pH

Le pH du milieu est le facteur principal qui intervient directement sur le mécanisme d'adsorption, en intervenant conjointement sur la charge de surface des biosorbants et la structure du colorant. Les essais ont été menés dans la gamme de pH de 2 à 10.

Au fur et à mesure que le pH augmente le rendement d'extraction augmente jusqu'à atteindre un pH de 7 dans lequel le taux d'extraction est meilleure pour les deux biosorbants. Au-delà de ce seuil le rendement d'extraction reste constant pour FF et FFM.

Donc cela peut-être expliquer par :

Avant le pH_{pcz} les biosorbants seront positivement chargés donc il y aura une répulsion entre les colorants et les biosorbants.

À $pH=7$ ($pH > pH_{pcz}$), on a une bonne adsorption de 92,48 % pour le FFM et 82,45 % pour le FF du fait de l'attraction électrostatique du BG positive et les particules portées sur la surface des deux biosorbants qui sont chargés négativement.

Pour le $pH > 7$, l'adsorption présente une stabilité constante pour les deux biosorbants, révélant un comportement stable des sites actifs et des interactions favorables avec le BG cationique, indépendamment des variations de pH après le point de charge zéro [49].

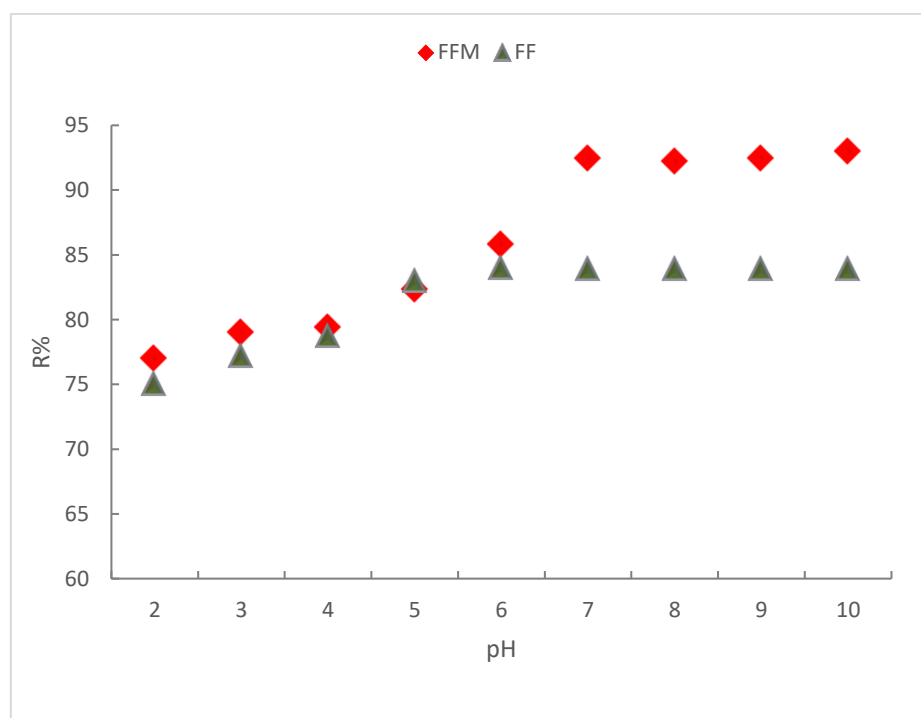


Figure C.7 : Effet de pH sur l'extraction du BG ($[BG]_0=50$ mg/L, $m=0,015$ g ; $\varnothing=250$ tpm).

Nous pouvons conclure que l'adsorption du BG est largement affectée par le pH du milieu. Néanmoins le biosorbant magnétique dispose des capacités d'adsorption supérieures, traduisant l'influence bénéfique de la modification magnétique.

III.3. Effet de temps de contact

L'objectif de ce paramètre est d'évaluer la durée optimale essentielle afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption du BG, dans le but d'assurer le rendement maximal. Pour évaluer l'influence de cet effet, des essais ont été menés sur des périodes de (1-90 min).

Selon la figure C.8, dès l'instant initial de contact, la capacité d'adsorption franchit précocement une valeur de 10,26 mg/g pour le FFM et 11,54 mg/g pour le FF, et se poursuit à augmenter jusqu'à se stabiliser avec le temps, cela peut être expliqué par le fait de la saturation du biosorbant et qu'il n'y a pas une adsorption considérable. Le temps nécessaire pour atteindre le maximal est de 15 min pour le FFM et de 30 min pour le FF.

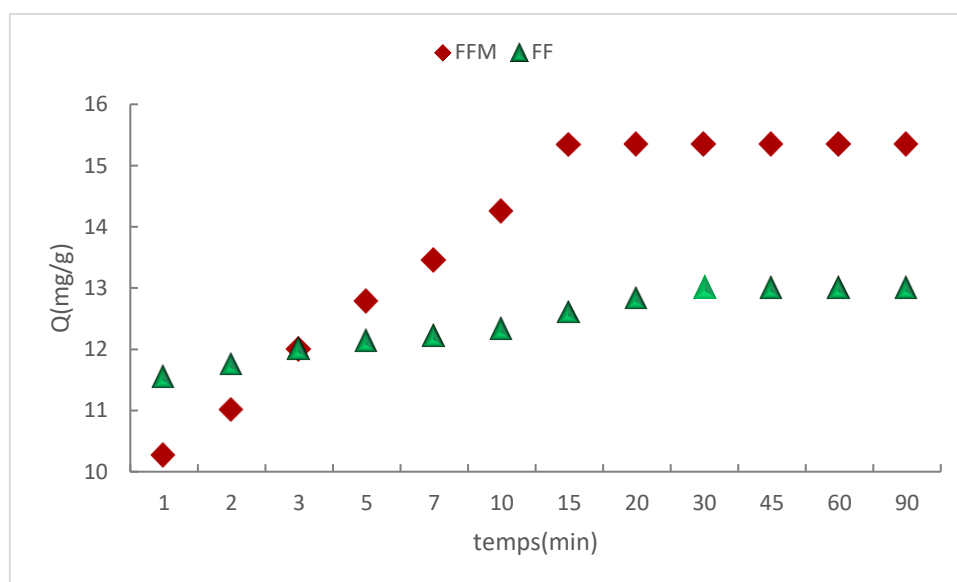


Figure C.8 : Cinétique d'adsorption de BG.

($[BG]_0=50 \text{ mg/L}$, $m=0,015 \text{ g}$; $pH=7$; $\varnothing=250 \text{ } \mu\text{m}$)

L'adsorption rapide observée au début est due à la présence du site actif libre sur la surface des biosorbants. Effectivement, au moment des premiers instants, les sites de fixation seront libres et faciles à atteindre, ce qui permet l'interaction instantanée entre les molécules de BG et les biosorbants. Par ailleurs, la barrière efficace de concentration entre la solution du colorant et les biosorbants induit une diffusion rapide des molécules du BG. Il faut préciser que le temps d'équilibre des deux biosorbants (15 min et 30min) est clairement plus court que ce indiqué dans la littérature pour d'autre type de biosorbants [54].

III.4. Etude cinétique

Afin d'évaluer le phénomène d'adsorption du BG par les deux biosorbants et d'identifier le modèle cinétique le plus pertinent pour exposer nos résultats expérimentaux, il faut évaluer les modèles cinétiques suivants :

III.4.1. Model cinétique du pseudo 1^{er} ordre

La relation linéaire de l'équation de pseudo 1^{er} ordre est de la forme :

$$\text{Ln}(Q_e - Q_t) = \text{Ln}Q_e - K_1 t$$

Les résultats de cette équation sont représentés dans la figure C.9.

Le modèle de pseudo 1^{er} ordre a été appliqué afin d'examiner l'interaction physique entre les espèces adsorbées et les biosorbants.

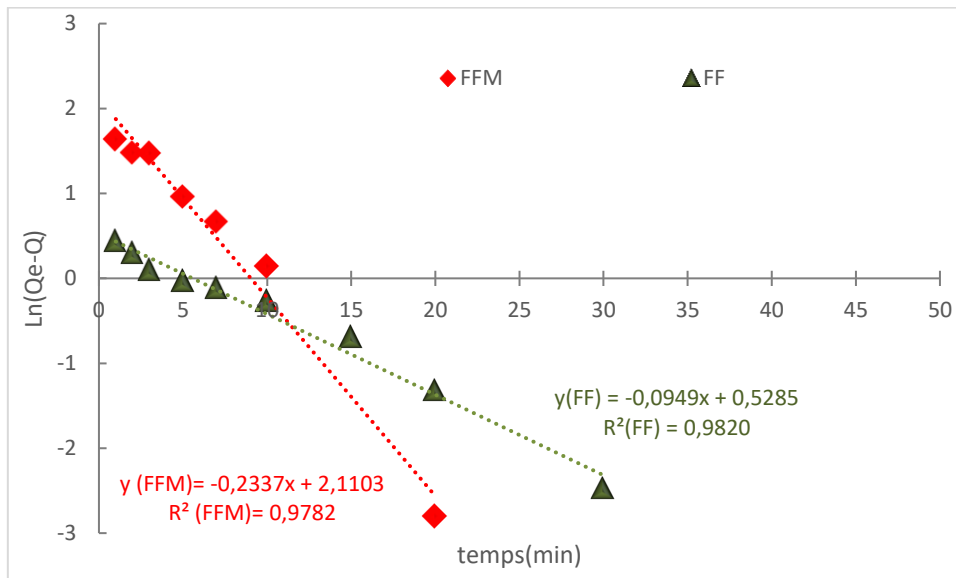


Figure C.9 : Exploitation du modèle de pseudo 1^{er} ordre de la réaction d'adsorption du BG par les deux biosorbants.

III.4.2. Modèle cinétique de pseudo 2^{ème} ordre :

L'équation linéaire s'exprime par : $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_s Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$

Les résultats de cette équation sont représentés dans la figure C.10 ci-dessous :

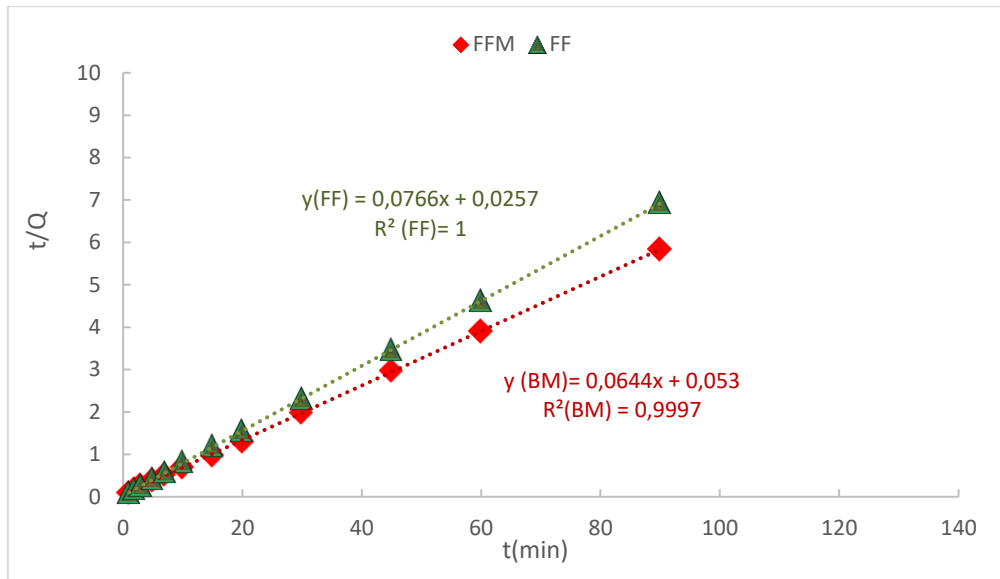


Figure C.10 : Exploitation du modèle de pseudo 2^{ème} ordre de la réaction d'adsorption du BG par les deux biosorbants.

III.4.3. Modèle d'Elovitch :

L'équation de ce modèle est : $Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$

Les résultats de l'équation linéaire sont représentés dans la figure C.11 suivante :

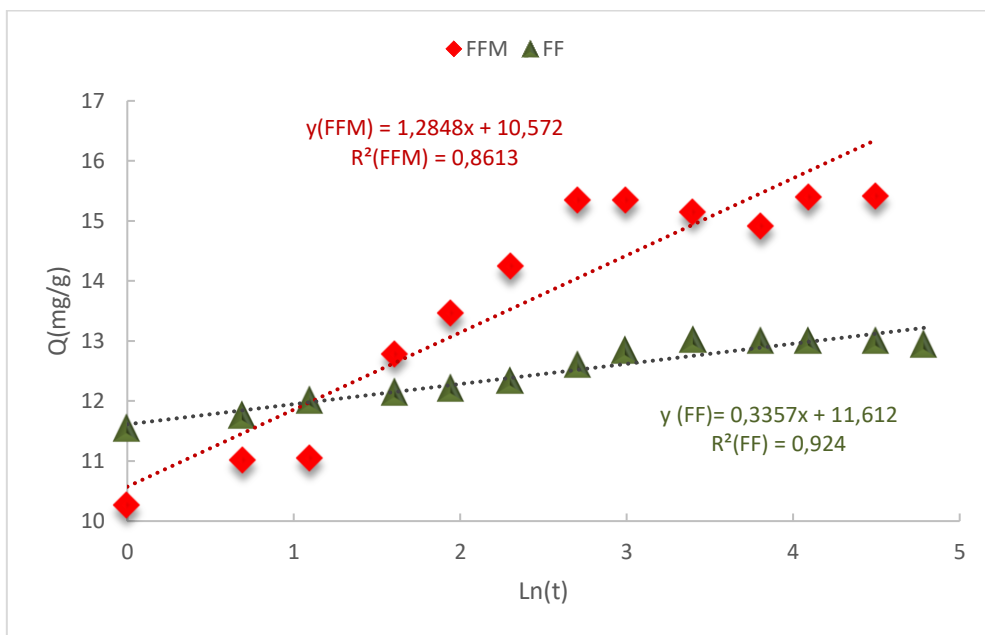


Figure C.11 : Exploitation du modèle d'Elovitch de la réaction d'adsorption du BG par les deux biosorbants.

III.4.4. Modèle de diffusion intraparticulaire

L'équation linéaire de ce modèle est : $Q_t = K_d\sqrt{t} + C$

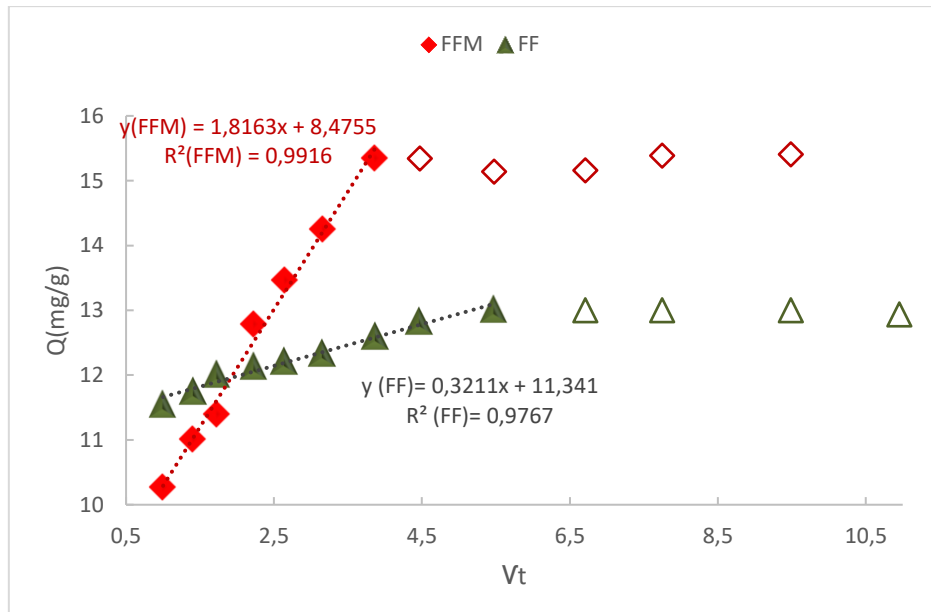


Figure C.12 : Exploitation du model de diffusion de la réaction d'adsorption du BG par les deux biosorbants.

Ce modèle a été fréquemment adopté afin de caractériser le mécanisme de transfert de masse au sein des molécules adsorbées.

Les facteurs cinétiques sont représentés dans le tableau :

Tableau C.1 : les facteurs cinétiques d'adsorption du BG

	<i>Pseudo 1^{er} ordre</i>	<i>Pseudo 2^{émé} ordre</i>	<i>Elovitch</i>	<i>Diffusion</i>
Biosorbant brute	R ² =0,911 K ₁ =0,0704 Q _{exp} =13,015 mg/g Q _{cal} =1,39 mg/g	R ² =1 K ₂ =0,2956 Q _{exp} =13,015 mg/g Q _{cal} =13 mg/g	R ² =0,924 α=3,53.10 ¹⁴ β=2,9788 t ₀ =5,70.10 ⁻¹⁴ s	R ² =0,9767 K _D =0,3211 C=11,341
Biosorbant magnétique	R ² =0,925 K ₁ =0,2663 Q _{exp} =15,34 mg/g Q _{cal} =8,89 mg/g	R ² =0,9997 K ₂ =0,0782 Q _{exp} =15,34 mg/g Q _{cal} =15,52 mg/g	R ² =0,8613 α=4811,67 β=0,7783 t ₀ =0,016 s	R ² =0,9916 K _D =1,8163 C=8,4755

Les facteurs reportés dans le tableau sont obtenus à partir des pentes et les ordonnées à l'origine et ont été estimés en fonction des résultats du coefficient de régression R². Le R² du modèle du pseudo deuxième ordre pour le FFM est R²=0,9997 et pour le FF est R²=1 en revanche les résultats du R² des modèles du pseudo premier ordre, Elovitch et diffusion pour FFM sont (0,925 ; 0,8613 ; 0,9916) et pour FF (0,911 ; 0,924 ; 0,9767).

RESULTATS ET DISCUSSION

Le modèle du pseudo-deuxième ordre, indiquant le coefficient de régression le plus important pour les deux biosorbant ($R^2_{FFM}=0,9997$ et $R^2_{FF}=1$) révèle une excellente compatibilité des valeurs expérimentales avec les résultats théoriques.

Afin d'avoir un bon ajustement linéaire il faut que le coefficient de régression soit proche ou égale à 1, ce qui confirme que le modèle du pseudo-deuxième ordre est adéquat en vue de modéliser la cinétique d'adsorption du système.

Par ailleurs, les résultats de la capacité d'adsorption dans le cadre du pseudo-deuxième ordre avec des valeur de Q_{cal} (15,52 mg/g) et Q_{exp} (15,34 mg/g) pour le FFM et pour le FF Q_{cal} (13) et Q_{exp} (13,015), indiquant une bonne concordance, contrairement au modèle du pseudo-premier ordre pour lequel des écarts notables sont observés entre Q_{cal} et Q_{exp} pour les deux biosorbant (Q_{exp} FFM=15,34 et Q_{cal} FFM = 8,89 ; Q_{exp} FF=13,015 et Q_{cal} FF=1,39).

L'absence d'interception des deux courbes par l'origine pour le modèle de diffusion intraparticulaire révèle que ce modèle participe dans le processus d'adsorption, par contre il ne correspond pas aux mécanismes limitants signifiant ainsi la participation d'autre mécanismes [11,55].

III.5. Effet de la concentration initiale :

Dans cette étude, nous avons évalué la capacité d'adsorption du BG en fonction de diverses concentrations initiales (2,5-50 mg/L).

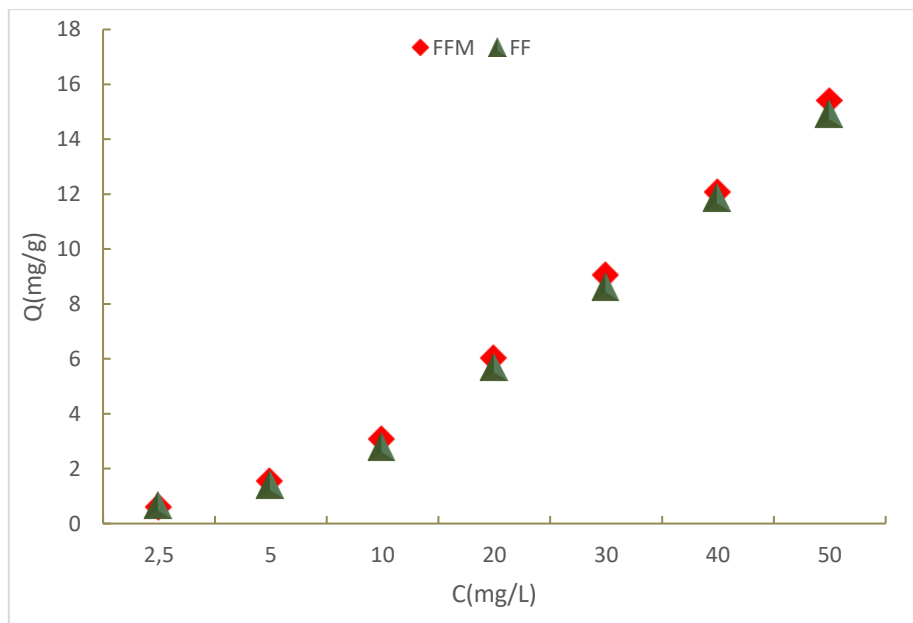


Figure C.13 : Effet de concentration sur l'extraction du BG ($m=0,015$ g ; $pH=7$; $t(FFM)=15$ min ; $t(FF)=30$ min ; $\varnothing=250$ tpm)

La capacité d'adsorption a nettement augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale. Cette augmentation peut s'expliquer par la barrière de concentration entre le colorant liquide et

la surface du biosorbant devient plus important. Cette barrière élevée accélère la migration des molécules de colorant vers les sites actifs. De plus, à haute concentration, on observe généralement une diminution relative de la résistance à la diffusion externe, ce qui permet la migration des ions de colorant vers la couche limite de biosorbant [11].

III.6. Isotherme d'adsorption

Quand le phénomène d'adsorption tend vers l'équilibre l'approche des isothermes d'adsorption permet d'analyser plus clairement l'attitude dont les ions du BG adsorbés interfèrent avec les biosorbants. Ces isothermes d'adsorption représentent un pilier fondamental pour l'analyse de la procédure d'adsorption. Elle facilite non seulement d'analyser la compatibilité du mécanisme d'adsorption, mais aussi d'identifier l'affinité entre l'adsorbant et le colorant, tout en fournissant des informations importantes sur les caractéristiques du biosorbants utilisés [52,56]. Au cours de cette étude un ensemble de modèles a été appliqué :

III.6.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle d'isotherme de Langmuir anticipe la création d'une monocouche adsorbée sur des sites spécifiques, et l'absence d'interaction mutuellement accompagnée d'une chaleur d'adsorption autonome par rapport à la surface.

L'équation linéaire de ce modèle est présentée selon la relation suivante : $\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{b \cdot Q_0} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0}$

Les résultats de cette relation sont représentés dans la figure C.14 suivante :

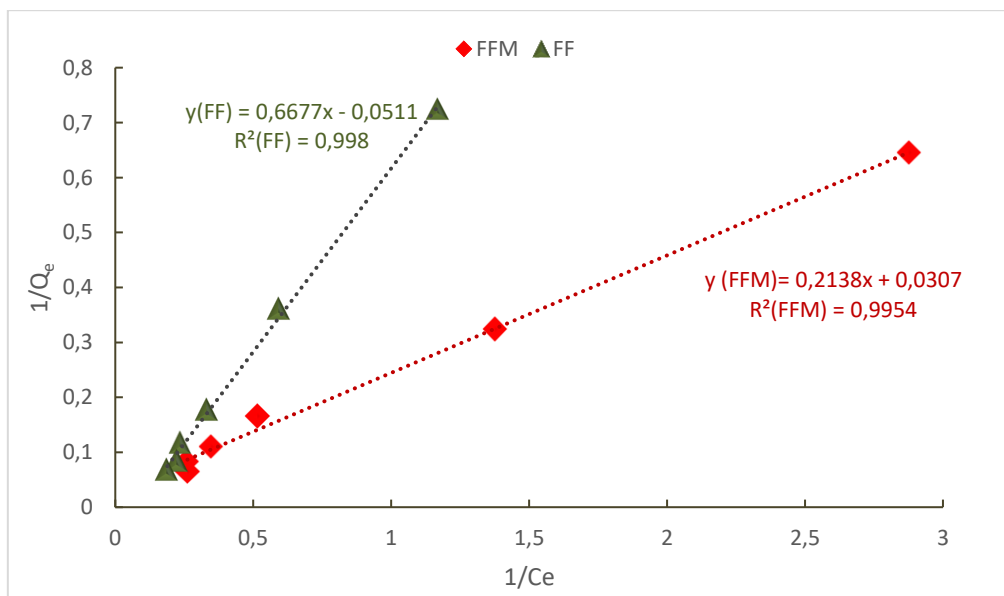


Figure C.14 : Modèle d'adsorption de Langmuir pour l'adsorption du BG

III.6.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich considère une hétérogénéité de la surface d'adsorption comportant des sites de diverses énergies d'adsorption, de même que la capacité d'apparition de multicouches des composés adsorbés engendrant des interactions entre elles.

L'équation linéaire de ce modèle est donnée selon la relation suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Les résultats de cette relation sont représentés dans la figure C.15 suivante :

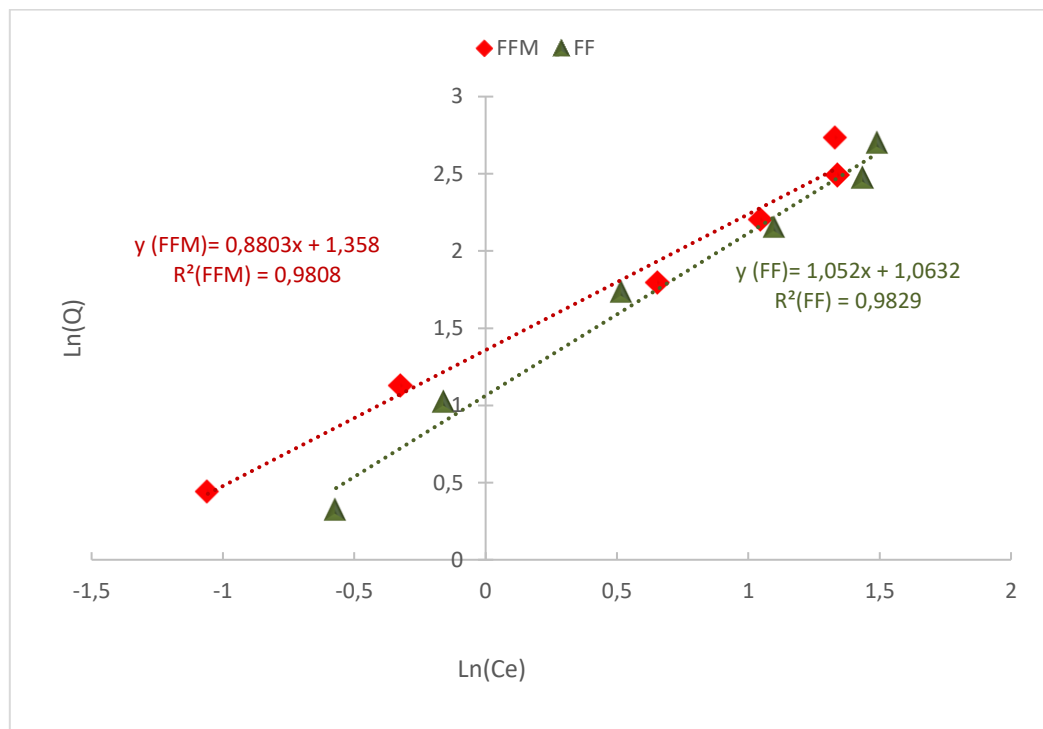


Figure C.15 : Modèle d'adsorption de Freundlich pour l'adsorption du BG.

III.6.3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich modélise l'adsorption des surfaces hétérogènes et distingue l'adsorption chimique de la physique.

La linéarisation de l'équation est comme suit : $\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2$

Les résultats de cette équation sont représentés dans la figure C.16 suivante :

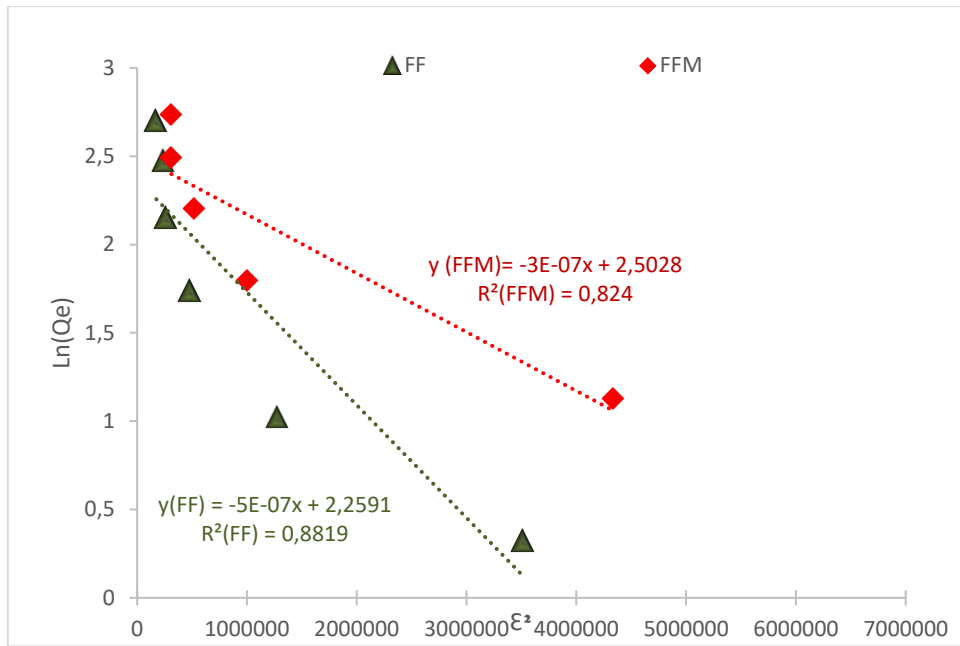


Figure C.16 : Modèle d'adsorption de Dubinin-Radushkevich (D-R) pour l'adsorption du BG.

III.6.4. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin décrit les interactions aléatoires entre molécules d'adsorbats et les sites actifs sur la surface de l'adsorbant.

Ce modèle est exprimé par l'équation linéaire suivante : $Q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e$

Les résultats de cette équation sont représentés dans la figure C.17 suivante :

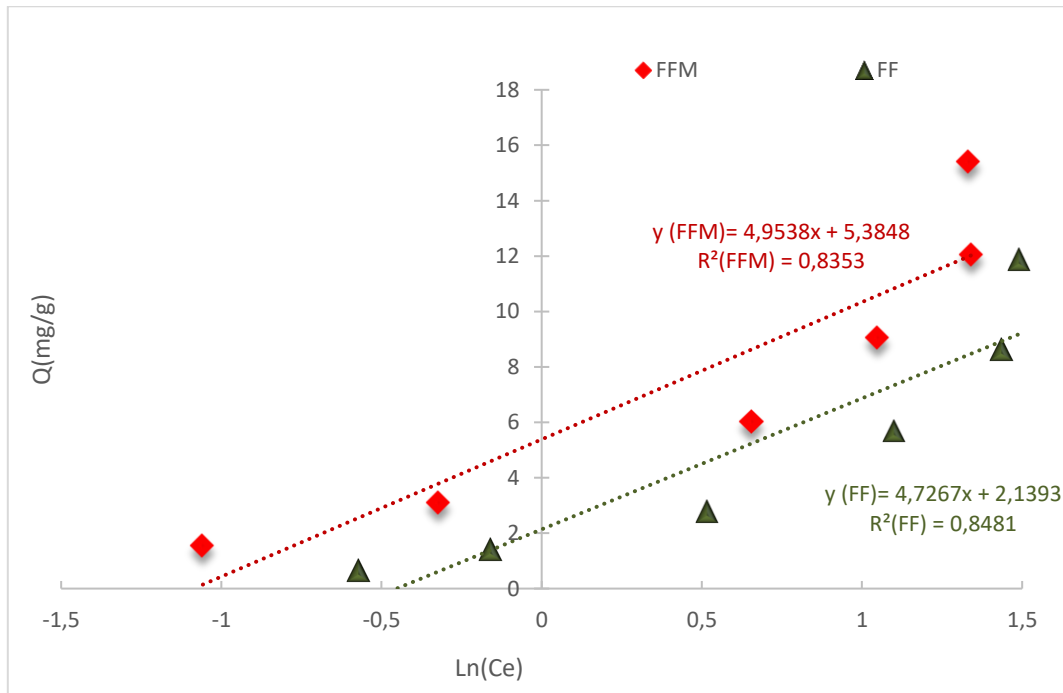


Figure C.17 : Modèle d'adsorption de Temkin pour l'adsorption du BG.

Les facteurs des isothermes sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau C.2 : les facteurs des isothermes d'adsorption du BG

	<i>Langmuir</i>	<i>Freundlich</i>	<i>D-R</i>	<i>Temkin</i>
<i>Biosorbant brute</i>	$R^2=0,998$	$R^2=0,9829$	$R^2=0,8819$	$R^2=0,8481$
	$Q_m=19,56$ mg/g	$n_f=0,95$	$B=5.10^{-7}$	$\beta =4,7267$
	$R_L=0,208$	$K_f=2,895$		$K_T=1,57$
<i>Biosorbant magnétique</i>	$R^2=0,9954$	$R^2=0,9808$	$R^2=0,824$	$R^2=0,8353$
	$Q_m=32,57$ mg/g	$n_f=1,135$	$B=3.10^{-7}$	$\beta =4,9538$
	$R_L=0,122$	$K_f=3,888$		$K_T=1$

Le modèle le plus adéquat et la faisabilité des équations ont été estimés en se basant sur les valeurs du coefficient de régression R^2 . Les résultats du R^2 du modèle de Langmuir étaient de 0,998 pour FF et de 0,9954 pour FFM, en revanche les valeurs de R^2 d'isotherme de Freundlich et Temkin et D-R étaient nettement inférieures à celle de Langmuir donc les données ont montré que l'adsorption convenait parfaitement au modèle de Langmuir, ce qui a mené à établir que l'adsorption du BG par les deux biosorbants répondait à un processus d'adsorption monocouche avec une énergie homogène.

En outre comme l'indiquent le tableau la capacité maximale d'adsorption de Langmuir pour FFM était $Q_m=32,57$ mg/g et pour FF $Q_m=19,56$ mg/g [57,58].

III.7. Effet de température

La température est un facteur crucial pour évaluer le mécanisme d'adsorption. Elle a un impact sur le processus et la capacité d'adsorption, et offre une caractérisation sur la nature d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Nous avons évalué la capacité d'adsorption en fonction de diverses températures [16-55 °C].

La capacité d'adsorption du BG augmente avec l'augmentation de la température de la solution pour les deux biosorbants, indiquant que l'adsorption est endothermique.

La température influe sur la capacité d'adsorption en altérant les forces intermoléculaires des composés du BG. Cette évolution peut être justifiée par le fait qu'une augmentation de la température de la solution engendre une intensification de l'activation moléculaire du BG, leur attribuant une énergie cinétique adéquate afin de migrer vers les sites actifs.

RESULTATS ET DISCUSSION

De plus, la diminution de la viscosité favorise la diffusion des molécules de BG, permettant une amélioration du rendement d'adsorption. En outre, l'accroissement de la température provoquera la dilatation de la structure interne de les deux biosorbants facilitant l'accès aux grandes tailles de BG d'entrer dans la surface des deux biosorbants [59].

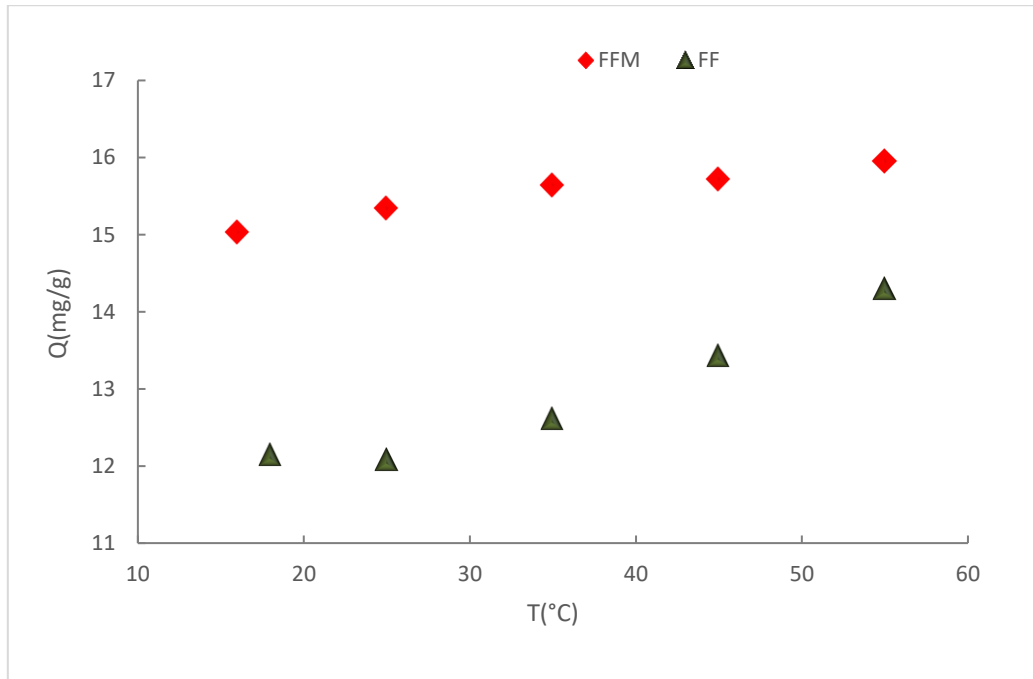


Figure C.18 : Effet de température sur l'extraction du BG ($m=0,015$; $pH=7$; $t(FFM)=15min$; $t(FF)=30min$; $C=50 mg/L$; $\emptyset=250 pm$)

III.8. Paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques les plus essentiels en vue de l'analyse adéquate de tout mécanisme d'adsorption sont l'enthalpie standard ΔH° (kJ/mol), entropie standard ΔS° (KJ/mol) et l'énergie libre standard ΔG° (kJ/mol)

Les équations de ces paramètres sont : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, $\Delta G^\circ = -RT \ln Kc$, $\ln Kc = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$

Le coefficient de distribution $Kc = \frac{Q_e}{C_e}$ et nous avons tracé $\ln Kc$ en fonction de $1/T$.

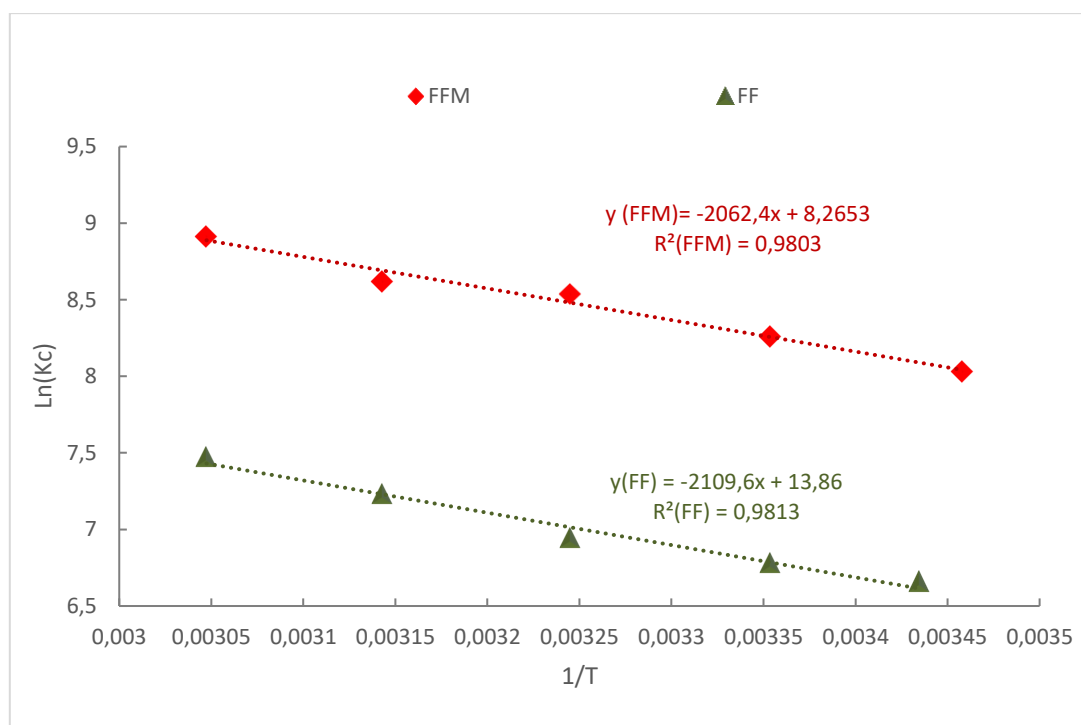


Figure C.19 : Modèle thermodynamique.

Les facteurs sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau C.3 : Les facteurs thermodynamiques d'adsorption du BG.

	T(K)	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔG° (J/mol)	R ²
<i>Biosorbant magnétique</i>	289			-2722,93	
	298			-3341,38	
	308	17146,79	68,71	-4028,56	0,9803
	318			-4715,74	
	328			-5402,92	
<i>Biosorbant brute</i>	291			-15993,30924	
	298			-16799,93352	
	308	17539,21	115,23	-17952,25392	0,9813
	318			-19104,57432	
	328			-20256,89472	

Les valeurs de l'enthalpie libre pour les deux biosorbants sont négatives cela indique que le processus est spontané et thermodynamiquement favorable, ce qui suggère que les interactions entre les molécules sont suffisamment fortes pour permettre l'adsorption sans apport d'énergie extérieure. Les résultats positives de l'entropie exposent que l'adsorption est conjointe par un désordre du milieu cette attitude peut être justifié par une instabilité des molécules d'eau

présentent dans la solution du BG. Ce désordre participe à l'augmentation de l'entropie globale du milieu, enfin les résultats de l'enthalpie sont aussi positifs signalant un déroulement endothermique, plus précisément il impose une énergie d'adsorption pour se produire. Cela peut résulter des interactions les sites actifs et les molécules de colorant, comme la rupture de liaisons hydrogène ou la propagation dans les pores des biosorbants [58].

III.9. Effet de sels

L'élimination d'un colorant provenant d'une solution concrète est couramment affectée par la présence des composés interférentes (acides, sels, base...). Afin d'étudier l'impact de la force ionique sur la performance de l'extraction du colorants BG par les deux biosorbants FFM et FF, il a été établi d'incorporer des divers sels avec des concentrations variables dans la phase aqueuse comme : NaCl, KNO₃, etc. Les résultats obtenus du FF sont dans la figure C.20 :

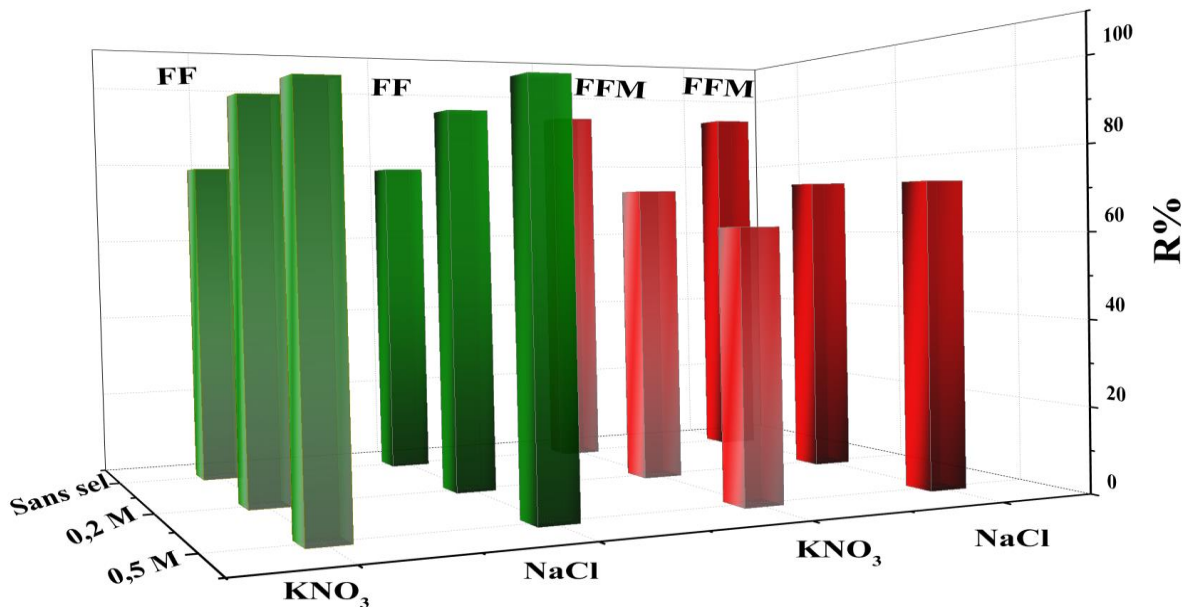


Figure C.20 : Effet de la force ioniques sur l'extraction du BG par le FF et FFM ($m=0.015$ g ; $pH=7$; $t_{FF}=30$ min ; $t_{FFM}=15$ min ; $C=50$ mg/L ; $\varnothing=250$ tpm).

Selon la figure C.20, Pour FF nous observons une augmentation de la force ionique de la solution entraînant une adsorption plus intense comparé à une solution sans ajout de sel, de plus la variation de la concentration en sels pour le NaCl présent un effet important sur l'adsorption du BG et pour le KNO₃ cette augmentation a été stable à une concentration de 0,2 M. L'ajout de sel influe sur les électrons du biosorbant en réduisant leur épaisseur. Cette baisse de la répulsion électrostatique facilite l'adsorption du BG sur la surface de FF.

RESULTATS ET DISCUSSION

En outre, les ions du sel permettent la neutralisation partielle des sites positifs du biosorbant, ce qui intensifie l'attraction électrostatique entre la surface du FF et les molécules de BG. Par ailleurs, l'ajout de sels peut provoquer une modification de la structure de FF, influençant sa porosité et permettre donc d'atteindre des sites actifs plus facilement [49,50].

En revanche pour FFM les résultats de l'extraction du BG était perturbé négativement suite à l'ajout des sels inorganiques par rapport à la solution sans sels. D'un côté, ce phénomène serait susceptible d'être affecté suite à l'effet concurrentiel entre les ions du BG et les cations des sels (Na^+ et K^+) afin d'atteindre les sites actifs disponibles pour le processus d'adsorption. De cette manière, la forte intensité ionique affecte sur l'activité du BG, affaiblissant l'échange ionique entre l'adsorbant et les composés du BG, ce qui est censé abaisser la quantité adsorbée avec l'accroissement de la concentration en sel [61].

III.10. Evaluation comparative

L'étude comparative pour l'adsorption du colorant BG par différents biosorbants est représentée dans le tableau C.4.

Tableau C.4 : Comparaison de l'efficacité d'adsorption du BG par différents adsorbants.

<i>Dérivé adsorbant</i>	<i>Q_{max} (mg/g)</i>	<i>pH optimal</i>	<i>Temps (min)</i>	<i>REF</i>
<i>Charbon actif préparé à partir de gland</i>	2,11	6	30	[62]
<i>Feuilles de Salix alba (SAL)</i>	8,47	6	210	[63]
<i>Biochar d'épis de maïs</i>	16,5	5	180	[64]
<i>L'écorce de noix d'are</i>	18,21	7	120	[65]
<i>Feuilles de Pinus roxburghii</i>	7,52	2	30	[66]
<i>Feuilles de Psidium guajava (Goyave)</i>	1,075	4	40	[67]
<i>Ecorces de Solanum tuberosum (pomme de terre)</i>	1,173	8	30	
<i>L'éponge de Luffa cylindrique (LFC)</i>	18,2	8,2	180	[68]
<i>Feuilles de filao brut</i>	19,56	7	30	<i>Notre travail</i>
<i>Feuilles de filao magnétique</i>	32,57	7	15	

Selon une étude comparative avec d'autres articles, notre étude se démarque par un temps d'équilibre plus rapide et une capacité d'adsorption remarquable. Ces résultats mettent en évidence l'efficacité de notre méthode d'extraction liquide-solide utilisant les feuilles de filao brut et magnétique.



Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a porté sur l'analyse du processus d'adsorption du Brilliant green (BG) en solution en utilisant les feuilles de filao comme biosorbant, comparées sous deux états : naturel et modifié magnétiquement. L'objectif était d'évaluer leur efficacité dans la purification des eaux contaminées par les colorants et d'analyser les mécanismes sous-jacents régissant l'adsorption. Les résultats obtenus démontrent une performance significative du biosorbant dans ses deux formes, confirmant son potentiel pour des applications environnementales en traitement des eaux usées.

Les résultats de ce travail effectué nous conduisent à déduire les observations suivantes :

- ✓ *L'analyse par IRTF, MEB et ATG a confirmé la réussite de la synthèse du biosorbant magnétique, mettant en évidence sa modification structurelle significatives et son amélioration pour le processus d'adsorption.*
- ✓ *Les points de charge zéro (PCZ) ont été déterminés à $5 \pm 0,1$ pour FF et $4 \pm 0,1$ pour FFM, confirmant les variations de surface induites par la magnétisation.*
- ✓ *Le rendement d'élimination du Brilliant green (BG) augmente jusqu'à 80 % à une masse optimale de 0,15 g. Au-delà de cette valeur, l'efficacité d'adsorption reste constante pour les deux biosorbants en raison d'un excès de sites actifs par rapport aux molécules de colorant présentes en solution.*
- ✓ *Le pH initial (pHi) des deux biosorbants a été déterminé à 7, avec une efficacité d'adsorption optimale atteignant 92 % pour FFM et 82 % pour FF. Ces résultats mettent en évidence l'influence du pH sur le rendement du processus d'adsorption, soulignant l'efficacité accrue du biosorbant magnétisé.*
- ✓ *L'analyse cinétique de l'adsorption du Brilliant green (BG) a montré que l'équilibre est atteint après 15 minutes pour FFM et 30 minutes pour FF. Les coefficients de corrélation R^2 obtenus sont respectivement de 1 et 0,9997, indiquant une excellente adéquation des données expérimentales avec le modèle de pseudo-deuxième ordre, confirmant ainsi sa pertinence pour décrire la cinétique d'adsorption du système étudié.*
- ✓ *L'analyse des modèles d'isothermes a révélé que le modèle de Langmuir offre la meilleure adéquation pour les deux biosorbants, brut et magnétique, avec des coefficients de corrélation respectifs de $R^2 = 0,9954$ et $R^2 = 0,9980$. Ces valeurs confirment que l'adsorption suit un mécanisme monocouche, caractéristique du modèle de Langmuir.*
- ✓ *La capacité maximale d'adsorption obtenue est de $Q_{max} = 32,57$ mg/g pour FFM et $Q_{max} = 19,56$ mg/g pour FF, mettant en évidence une amélioration de l'adsorption grâce à la modification magnétique du biosorbant.*

CONCLUSION GENERALE

- ✓ *L'élévation de la température entraîne une dilatation de la structure interne des biosorbants, favorisant l'accès des molécules de Brillant green (BG) de grande taille aux sites actifs. Cette modification structurelle explique l'augmentation de la capacité d'adsorption observée.*
- ✓ *Les analyses thermodynamiques ont confirmé que le processus d'adsorption est spontané et endothermique, indiquant que l'adsorption est énergétiquement favorisée à des températures plus élevées.*
- ✓ *Et enfin il a été exploité que l'ajout des sels NaCl et KNO₃ pour FF influence positivement sur le rendement d'adsorption en revanche pour le biosorbant magnétique l'ajout de ces deux sels à un effet négatif sur le rendement d'adsorption.*

Le biosorbant magnétique filao présente une meilleure efficacité pour l'extraction du Brillant green (BG) que sa version naturelle. Sa capacité d'adsorption élevée, son équilibre plus rapide et ses propriétés structurelles améliorées renforcent son potentiel pour la purification des eaux polluées.

Références :

- [1] J. B, HOUNKPE, N. C, KELOME, R. A. N., LAWANI, A. R. M.A., ADECHINA, (2017), état des lieux de la pollution des écosystèmes aquatiques au BENIN, Larhyss Jourbal, Issue 30, p149.
- [2] Z. MARZOUGUI, Elaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption, (2016), thèse de doctorat, université de Lyon 1 ; France.
- [3] Lin, J., Ye, W., Xie, M. et al. (2023), Impacts environnementaux et assainissement des eaux usées contenant des colorants. *Nat Rev Earth Environ* 4, 785–803.
- [4] TK. Patle, C. Arora, DK. Sinha, A. Patle, (2024). Progrès dans les technologies de traitement des eaux usées contenant des colorants. Dans: Singh, P. (éd.), *Dye Pollution from Textile Industry. SDGs and Textiles*. Springer, Singapour. https://doi.org/10.1007/978-981-97-5341-3_5
- [5] H. Mansour, B. Boughzala, O. Dridi, D. Barillier, D.Chekir-Ghedira, L. & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 24(3), 209–238. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>.
- [6] Y. Bentahar ; Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, (2016), thèse de doctorat, université Abdelmalek essaadi , Maroc.
- [7] T. Calvete, E. C.Lima, N. F. Cardoso, S. L. P. Dias, E. S. Ribeiro. (2010). Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solutions Using Home Made Activated Carbons. *Clean journal*,38(5-6),521-532. 10.1002/clen.201000027
- [8] A. C. Enache, C. Cojocaru, P. Samoila, G. Predeanu, V. Harabagiu, V. Ciornea, R. Apolzan. (2023). Adsorption of Brilliant Green Dye onto a Mercerized Biosorbent: Kinetic, Thermodynamic, and Molecular Docking Studies.*molecules*,28. <https://doi.org/10.3390/molecules28104129>.
- [9] R. Boudia, étude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et active, (2021), thèse de doctorat, université Djillali Liabes ; Algérie.
- [10] LACENE NECER. I, Extraction à base de particules magnétiques de polluants organiques et inorganiques, (2023), Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie.
- [11] Belyouci. O, le charbon actif magnetique et la bentonite magnetique dans la retention du praseodymium et du cadmium. Optimisation des procedes, (2018), Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie.
- [12] A. Miraoui ; Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques (Th (IV), Nd (III) et Sm(III)) par des extractants magnétiques, (2016), thèse de doctorat, université de Tlemcen, Algérie.
- [13] I. Salahshoori, Q. Wang, M.A. Nobre, A.H. Mohammadi, E.A. Dawi,& H.A. Khonakdar,(2024). Molecular Simulation-Based Insights Into Dye Pollutant Adsorption: a perspective review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 103281.
- [14] S. Bouacherine. Eliminations des polluants specifiques par adsorption sur charbon actif et argile traite et non traite, (2013), Thèse de doctorat, Université de Souk Ahras.
- [15] L.BRINI, Synthèse et caractérisation de feuilles d'heliotrope modifiées pour l'adsorption des polluants organiques à partir de milieux aqueux,(2022), thèse de doctorat. Université Mohamed V, Rabat, Maroc
- [16] M. ABBAS, Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux, (2015), thèse de doctorat, université de Boumerdes, Algérie.
- [17] N. GUEMAZ, Synthèse, caractérisation, propriétés adsorbants et activité antimicrobiennes d'un nouveau polymère fonctionnel:«polystyrene-o-hydroxyacetophenodiethylenetriamine» (2025) (doctoral dissertation).
- [18] M.Selim, M. Tounsi, A. Gomaa, H. Hu, N., & Shenashen, M. (2024). Addressing emerging contaminants in wastewater: insights from adsorption isotherms and adsorbents: a comprehensive review. *alexandria engineering journal*, 100, 61-71.
- [19] P. Praveengouda, V. Jithu George, U. Jaahnavi, J. Gautham Girish, C. Raju. (2025). Casuarina equisetifolia-derived mesoporous carbon for adsorptive removal of phenolic pollutants: insights into optimization, isotherm, kinetics, thermodynamics, and mechanism / *american chemical society*,10, 8935-8950, doi: 10.1021/acsomega.4c05796.

- [20] Z.H. Rada, H.R. Abid, M.B. Ahmed, & M.Zargar, (2025). sub-bituminous coal as a peculiar adsorbent for dye removal from wastewater. *International journal of environmental science and technology*, 1-16.
- [21] M. GRABI Hocine, purification d'une eau usée industrielle par des matériaux naturels et valorisation de la boue résultante, (2021), thèse de doctorat, université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- [22] O.Khelifi. & al., (2018) methyl orange adsorption on biosorbent derived from mango seed kernels / *Larhyss Journal*, 36 145-156.
- [23] B.Volesky, (2007). Biosorption et moi/ *Recherche sur l'eau*, 41 (18), 4017-4029.
- [24] S. Shamim, (2018). Biosorption des métaux lourds/Biosorption, 2, 21-49.
- [25] J.Wang, & C.Chen, (2009). Biosorbants pour l'élimination des métaux lourds et leur avenir/*Biotechnology advances*, 27 (2), 195-226.
- [26] M. Fodil, Etude de l'adsorption du plomb par des biosorbants locaux (2024), (Doctoral dissertation).
- [27] D.Çelgan, A. Karadağ, B.M.Karim, YK. Receptoğlu, & Ö.Arar, (2025). Biosorbant à base de carboxyméthylcellulose réticulée pour l'élimination du zinc : une solution durable pour la dépollution des eaux polluées par les métaux lourds. *Applied Water Science*, 15 (5), 1-14.
- [28] S. Dey, G.T.N. Veerendra, AP. Manoj, PA. Babu, GV. Jagadeesh, & JVS. Ku mar, (2025). Élimination du soufre et du fluorure des eaux contaminées par l'application de divers types de biosorbants. *Lien eau-énergie*.
- [29] A.Arroussi, M. Rahmouni, M. Khenfoussi, & C. Boulghiti, (2021), Etude de la dépollution des eaux usées par un biosorbant naturelle, *Revue internationale des ressources naturelles et de l'environnement*.
- [30] S.Tiwari, & S. Talreja, (2023). Un aperçu critique sur *Casuarina equisetifolia* / *Pharmacognosy Reviews*, 17 (34).
- [31] A.E. Al-Snafi, (2015). The pharmacological importance of *Casuarina equisetifolia*/An Overview. *International Journal of Pharmacological Screening Methods*, 5(1), 4-9.
- [32] LR. McMahon, TA. McAllister, BP. Berg, W. Majak, SN. Acharya, JD.Popp, , ... & Cheng, KJ (2000). Une revue des effets des tannins condensés du fourrage sur la fermentation ruminale et le météorisme chez les bovins au pâturage/*Revue canadienne de phytologie*, 80 (3), 469-485.
- [33] Zhang S-J, Lin Y-M, Zhou H-C, Wei S-D, Lin G-H, Ye G-F. (2010). Antioxidant Tannins from Stem Bark and Fine Root of *Casuarina equisetifolia*. *Molecules*. 5(8):5658-5670. <https://doi.org/10.3390/molecules15085658>.
- [34] N.Aroua, M. Boukhris, F. Saadi, RB. Salem, & G. Rigane, (2025). Chemical composition and pharmacological applications of *Casuarina equisetifolia* Linn: A comprehensive review, *Pharmacological Research - Natural Products*, 6, 100193. <https://doi.org/10.1016/j.prenap.2025.100193>.
- [35] V. Mamillapalli, L. S. Kondaveeti, R. H. Chapala, T. K. Sai. Sareddu, S. Pattipati, et P.Khantamneni, (2022), A detailed investigation of phytochemical, biological and commercial utilization of horse tail tree *Casuarina equisetifolia*, *Journal of Asian J. Pharm*, 88-95.
- [36] J.Piard, E.Deleporte, et C. Guibert, (2021). Ferrofluide-Partie A : définition, histoire, propriétés magnétiques et applications. *Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie*.
- [37] Guat Teng Tee, Xie Yuen Gok, Wai Fen Yong, (2022) Adsorption of pollutants in wastewater via biosorbents, nanoparticles and magnetic biosorbents: A review *Environmental Research*, 212, Part B, 113248, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113248>.
- [38] M. Hassan, R.Naidu, J.Du, Y. Liu, & F. Qi, (2020). Critical review of magnetic biosorbents: Their preparation, application, and regeneration for wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 702, 134893
- [39] A. S, Salim Bousba, A. Riah, M. Belghit, B. Belkhalifa, H. Barour, (2024). Efficient synthesis of magnetic activated carbon from oak pericarp for enhanced dye adsorption: A one-step approach, *Desalination and Water Treatment*, 319, 100420, <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100420>.
- [40] L. Sophie, F. Delphine, P. Marc, R. Alain, R. Caroline, V.E. Luce & R.N. Muller. (2008). Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization. *Physicochemical Characterizations, and Biological Applications*, 108(6), 2064-2110.
- [41] G. Gnanaprakash, S. Mahadevan, T. Jayakumar, P. Kalyanasundaram, J. Philip & B. Raj. (2007). Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 103(1), 168-175.

- [42] A. Delvallée ; Métrologie dimensionnelle de nanoparticules mesurées par AFM et par MEB ; Chimie-Physique [physics.chem-ph]. ENSTA ParisTech, (2014). Français.
- [43] M. Akouche ; Synthèse prébiotique de Ribonucléotides sur des surfaces minérales, (2016), thèse de doctorat ; Université Pierre et Marie Curie ; France.
- [44] C.era, A. Thiry, A. Coppalle, J.P. Garo, & H. Bazin, (2013). Sur l'utilisation de l'analyseur thermogravimétrique pour l'investigation incendie. In CFM 2013-21ème Congrès Français de Mécanique. AFM, Maison de la Mécanique, 39/41 rue Louis Blanc-92400 Courbevoie.
- [45] S. Bousba, préparation et caractérisation des adsorbants à base de boue résiduaire pour l'élimination des polluants organiques de l'eau, (2015), thèse de doctorat université Constantine 3 ; Algérie.
- [46] K.D. Belaid, & S. Kacha, (2011). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 24(2), 131–144. <https://doi.org/10.7202/1006107ar>.
- [47] M.K. Dahri, M.R.R. Kooh, & L.B. Lim, (2013). Removal of methyl violet 2B from aqueous solution using Casuarina equisetifolia needle. *International Scholarly Research Notices*.
- [48] S. Feddane, K.Oukebdane, M.A. Didi, A. Didi, A.Amara, & O. Larabi, (2023). Removal of textile dye Bemacid Red from water using Casuarina equisetifolia needles: kinetic and thermodynamic modeling. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 289, 248-257.
- [49] N. Zhang, B. Zhang, A. He, H. Sun, C. Wang, Z. Wen,... & R.Xue, (2023). Activation de l'ozone par le catalyseur hétérogène CoFe-LDO-BC pour une minéralisation efficace du bleu de méthylène : le rôle des lacunes d'oxygène et des sites acides. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11 (5), 110717.
- [50] R.A.K. Rao, & A. Khatoon, (2017). Aluminate treated Casuarina equisetifolia leaves as potential adsorbent for sequestering Cu (II), Pb (II) and Ni (II) from aqueous solution. *Journal of cleaner production*, 165, 1280-1295.
- [51] S.Boumchita, A. Lahrichi, Y. Benjelloun, S.Lairini, V. Nenov, & F. Zerrouq, (2016). Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire : Epluchure de pomme de terre [Removal of cationic dye from aqueous solution by a food waste:Potato peel]. *J. Mater. Environ. Sci*, 7, 9-17.
- [52] I. Dhifallah, W. Saadi, & S. Souissi-Najar, (2025). Kinetic, thermodynamic, and reaction mechanism study of raw Phragmites australis pyrolysis using thermogravimetric analysis. *Comptes Rendus. Chimie*, 28(G1), 275-288.
- [53] R. Fiaz, M. Hafeez, R. Mahmood, (2020), Removal of brilliant green (BG) from aqueous solution by using low-cost biomass Salix alba leaves (SAL): thermodynamic and kinetic studies, *s Journal of Water Reuse and Desalination*, 10.1
- [54] H.Mazaheri, M.Ghaedi, A. Asfaram, S.Hajati, (2016), Performance of CuS nanoparticle loaded on activated carbon in the adsorption of methylene blue and bromophenol blue dyes in binary aqueous solutions: Using ultrasound power and optimization by central composite design. *J. Mol. Liq*219, 667–676. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.03.050.
- [55] F.Y. Wang, H. Wang, J.W. Ma, (2010). Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—Bamboo charcoal. *J. Hazard. Mater.* 177(1), 300–306. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.032.
- [56] M.Musah, Y. Azeh, J. Mathew, M. Umar, Z.Abdulhamid, A. Muhammad, (2022) Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review. *Caliphate J. Sci. Technol.* 4(1), 20–26. DOI: 10.4314/cajost.v4i1.3.
- [57] K.Rasool D.S. .Lee, (2015). Characteristics, kinetics and thermodynamics of Congo Red biosorption by activated sulfidogenic sludge from an aqueous solution. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12(2), 571–580. DOI: 10.1007/s13762-013-0462-2.
- [58] O. Hamdaoui et al.(2008). Ultrasound-assisted removal of malachite green from aqueous solution by dead pine needles, *Journal of Ultrasonics Sonochemistry*,15, 799-807.
- [59] L.A. Sepulveda, C. Santana, (2013). Effect of solution temperature, pH and ionic strength on dye adsorption onto Magellanic peat. *Environ. Technol.* 34(8), 967–977. DOI:10.1080/09593330.2012.724251.
- [61] X. Zhao et al. (2023). Study on adsorption performance and mechanism of peanut hull-derived magnetic biochar for removal of malachite green from water, *Journal of Mater. Res. Express*, 10, 095504.

- [62] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi, F. Shojapour, M. Soylak, M.K. Purkait, (2011), A novel acorn-based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination*, 281, 226–233.
- [63] R. Fiaz, M. Hafeez, R. Mahmood, (2020), Removal of brilliant green (BG) from aqueous solution by using low-cost biomass *Salix alba* leaves (SAL): thermodynamic and kinetic studies, *Journal of Water Reuse and Desalination*, 10.1
- [64] B. Shekher Giri, P. Sudeshnac, S. Pandeyun, A. Trivedid, R. Thapar Kapoore, R. Prasad Singhf, et al, (2020), Réutilisation des eaux usées contaminées par des colorants vert brillant à l'aide d'épis de maïs biochar et *Brevibacillus parabrevis*: traitement hybride et études cinétique, *bio-ingénierie*, vol. 11, N° 1, 743-758
- [65] K. Sukla Baidya, U. Kumar, (2021), Adsorption of brilliant green dye from aqueous solution onto chemically modified areca nut husk, *South African Journal of Chemical Engineering*, Vol 35, 33-43,
- [66] R. Rehman, S.J. Muhammad, et M. Arshad, (2019), Vert brillant et orange acide 74 colorants élimination de l'eau par les feuilles de *Pinus roxburghii* de manière naturellement bénigne : une application de la chimie verte. *Journal de chimie*, 2019(1), 3573704.
- [67] R. Rehman, T. Mahmud, et M. Irum, (2015). Élimination du colorant vert brillant de l'eau à l'aide de feuilles de *Psidium guajava* et de pelures de *Solanum tuberosum* comme adsorbants d'une manière respectueuse de l'environnement. *Journal de chimie*, 2015(1), 126036.
- [68] O. Segun Esan, O. Nurudeen Abiola, O. Owoyomi, C. Olumuyiwa Aboluwoye, and M. Olubunmi Osundiya, (2018), "Adsorption of brilliant green onto luffa cylindrical sponge: equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies," *ISRN Physical Chemistry*, vol. 2014, Article ID 743532, 12 pages.

Résumé

Dans un contexte de renforcement des exigences environnementales, ce travail de recherche s'inscrit dans la valorisation de l'adsorption, reconnue comme l'une des méthodes les plus efficaces et répandues pour la dépollution des eaux usées. L'étude vise à évaluer l'efficacité de biosorbants naturels et modifiés pour l'élimination de colorants organiques, à travers une approche comparative entre un biosorbant brut et sa version magnétique, tous deux élaborés à partir des feuilles de *filao*, pour l'adsorption du *brillant green* en milieu aqueux. Les matériaux ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse microscopique électronique à balayage (MEB), afin d'élucider leurs propriétés physico-chimiques. L'influence de plusieurs paramètres opératoires (masse, pH, temps de contact, concentration en colorant, température et la force ionique) a été étudiée de manière systématique pour optimiser les conditions d'adsorption. Par ailleurs, l'interprétation des données a été approfondie à travers l'ajustement à différents modèles d'isothermes (Freundlich, Langmuir), l'analyse des cinétiques d'adsorption, l'étude des mécanismes de diffusion, ainsi que l'évaluation des paramètres thermodynamiques du processus. Les résultats obtenus ont montré une efficacité d'élimination du colorant atteignant 85 % pour le biosorbant brut, tandis que le biosorbant magnétique a permis d'atteindre des performances supérieures, avec un taux dépassant 95 %. Cette amélioration significative met en évidence l'apport de la fonctionnalisation magnétique dans l'optimisation des propriétés adsorbants, faisant de cette approche une solution prometteuse pour le traitement durable des eaux usées colorées.

Mots clés : Adsorption, BG, feuilles de *filao*, biosorbant brut, biosorbant magnétique.

Abstract

In a context of increasing environmental requirements, this research is a part of the valorization of adsorption as one of the most effective and widespread methods for wastewater remediation. The study aims to evaluate the effectiveness of biosorbents for the removal of organic dyes. A comparative approach was adopted using raw and magnetically modified biosorbent derived from *filao* leaves. The target contaminant was Brilliant Green dye from aqueous medium. The biosorbents were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), and Scanning Electron Microscopy (SEM). The influence of several operating parameters (mass, pH, contact time, dye concentration, temperature, and ionic strength) was systematically studied to optimize adsorption conditions. Furthermore, data interpretation was further developed through fitting to different isotherm models (Freundlich, Langmuir). The adsorption kinetics was analyzed, diffusion mechanisms were studied, and the thermodynamic parameters were evaluated. The results obtained showed a dye removal efficiency of 85% for the raw biosorbent. The magnetized biosorbent achieved superior performance, with a rate exceeding 95%. This significant improvement highlights the contribution of magnetic functionalization in optimizing adsorbent properties, making this approach a promising solution for the sustainable treatment of colored wastewater.

Keywords: Adsorption, Brilliant Green, *filao* leaves, raw biosorbent, magnetic biosorbent.

ملخص

في سياق تعزيز المتطلبات البيئية، يعد هذا العمل البحثي جزءاً من تعزيز الامتصاص، المعترف به كواحد من أكثر الطرق فعالية وانتشاراً لتطهير مياه الصرف الصحي. تهدف الدراسة إلى تقييم فعالية المواد الماصة الحيوية الطبيعية والمعدلة لإزالة الصبغات العضوية، من خلال نهج مقارنة بين المواد الماصة الحيوية الخام ونسختها المغناطيسية، وكلاهما تم تطويرهما من أوراق نبات الكازوارينا إيكويسيتيفوليا، لامتصاص اخضر ساطع في الوسائط المائية. تمت دراسة خصائص المواد باستخدام مطيافية تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، والتحليل الوزني الحراري (TGA)، وتحليل المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، لتوضيح خصائصها الفيزيائية والكيميائية. تمت دراسة تأثير العديد من معلمات التشغيل (الكتلة، الرقم الهيدروجيني، زمن التلامس، تركيز الصبغة، درجة الحرارة والقوة الأيونية) بشكل منهجي لتحسين ظروف الامتزاز. علاوة على ذلك، تم تطوير تفسير البيانات بشكل أكبر من خلال التعديل على نماذج متساوية الحرارة المختلفة فروندليتش، النجميور، وتحليل حركية الامتزاز، ودراسة آليات الانتشار، بالإضافة إلى تقييم المعلمات الديناميكية الحرارية للعملية.

وأظهرت النتائج المتحصل عليها كفاءة إزالة الصبغة تصل إلى 85% للمادة الماصة الحيوية الخام، في حين حققت المادة الماصة الحيوية المغنطة أداءً متفوقاً، بنسبة تجاوزت 95%. يسלט هذا التحسن الكبير الضوء على مساهمة الوظائف المغناطيسية في تحسين خصائص المواد الماصة، مما يجعل هذا النهج حلاً واعداً للمعالجة المستدامة لمياه الصرف الصحي الملونة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الأخضر اللامع، أوراق نبات الكازوارينا إيكويسيتيفوليا، الماص الحيوي الخام، الماص الحيوي المغناطيسي