



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE 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<sup>lle</sup> DJELLOULI Amal**

Sur le thème

---

## **Adsorption du vert de malachite via un biosorbant magnétisé**

---

Soutenu publiquement le 06 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr ELHABIRI Sid Ahmed	MAB	Université de Tlemcen	Président
Mme BENMANSOUR Yasmine	MAB	Université de Tlemcen	Encadrante
Mme SEKKAL Amina Rim	MCA	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mr OUKEBDANE Khalil	Professeur	Université de Tlemcen	Co-encadrant

*Année Universitaire : 2023 ~ 2024*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*Au meilleur des pères et à ma très chère maman qu'ils trouvent en moi la source de leur fierté qu'ils ne cessent de me donner avec amour le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui.*

*Que la réussite soit toujours à ma portée pour que je puisse vous combler de bonheur.*

*À mes sœurs et mes frères*

*À toute ma famille*

*À tous mes amis*

*Et à tous ceux qui me sont chers, aux personnes qui m'ont aidée et encouragée de près ou de loin, qui étaient toujours à mes côtés et qui m'ont accompagnée durant mon chemin d'études.*

## *Remerciements*

Je tiens à remercier profondément et sincèrement tout ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail et particulièrement à :

- ❖ A mon encadrante Madame Yasmine BENMANSOUR, je voudrais lui témoigner ma gratitude pour son aide précieuse, pour son soutien et ses conseils pratiques tout au long de la rédaction du mémoire.
- ❖ Je tiens à exprimer mon remerciement à Monsieur Sid Ahmed EL HABIRI pour l'attention qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant de présider le jury de la soutenance de ce mémoire.
- ❖ Je tiens à remercier Madame Amina Rim SEKKAL pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de juger ce travail.
- ❖ Je tiens à exprimer également mon remerciement à Monsieur Khalil OUKEBDANE, responsable de la spécialité Master « Chimie Analytique », pour son aide, sa modestie, sa disponibilité et pour avoir répondu à nos questions.
- ❖ Je présente mes vifs remerciements à Monsieur Nasr Eddine BELKHOUCHE, directeur du laboratoire LTSP, pour nous avoir accueillies au sein de son laboratoire.
- ❖ Aussi pour moi une occasion de remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler, pour leur bonne humeur et leur sympathie, l'ingénieur de laboratoire LTSP, Mademoiselle Wafaa BENAOUA.
- ❖ Ma reconnaissance va également à mes collègues du laboratoire particulièrement Ramela, Souad et Feriel pour les témoignages de sympathie et l'aide que j'ai pu trouver auprès d'elles.

## *Sommaire*

<b>Introduction générale</b>	1
<b>Chapitre I</b>	
<b>Partie théorique</b>	
<b>A- Généralités sur le colorant : Vert Malachite</b>	
I. Introduction	3
II. Le colorant « vert malachite »	3
II.1. Définition	3
II.2. Historique	4
II.3. Synthèse	4
II.4. Propriétés physico-chimiques	5
II.5. Utilisations	5
II.6. Effets toxicologiques	6
<b>B- La théorie d'adsorption</b>	
I. Introduction	7
II. L'adsorption	8
II.1. Définition	8
II.2. Les types d'adsorption	8
II.2.1. L'adsorption chimique ou chimisorption	8
II.2.2. La physisorption ou adsorption physique	8
II.3. Paramètres influençant l'adsorption	9
1. Les caractéristiques physico-chimiques d'adsorbant	9
2. Les paramètres physico-chimiques du milieu	9
II.4. Les mécanismes d'adsorption	10
a) L'adsorption localisée ou non localisé	10
b) La diffusion	10
III. Isotherme d'adsorption	11
III.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir	12
III.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich	12
III.3. Isotherme d'adsorption de Sips	13
IV. Cinétique d'adsorption	13
IV.1. Modèle cinétique du pseudo 1 <sup>er</sup> ordre	14
IV.2. Modèle cinétique du pseudo 2 <sup>ème</sup>	14
IV.3. Modèle de diffusion intraparticulaire "Morris et Weber"	14
V. Thermodynamiques d'adsorption	15
<b>C- Aperçu sur le biosorbant : Casuarina Equisetifolia</b>	
I. Introduction	16
II. Taxinomie	16
III. Description botanique et anatomique	17
IV. Historique et zones de distribution	18
V. Utilisation	19
VI. Composition chimique	20
VI.1. L'huile essentielle	20
VI.2. Polyphénols et flavonoïdes	21
VI.3. Les tanins	22
VI.4. Alcaloïdes	22
VI.5. Composés de phytostérol	23

<b>D- Nanoparticules magnétiques &amp; Ferrofluide</b>	
I. Introduction	
II. Les colloïdes et les nanoparticules	24
III. Ferrofluides	24
III.1. Définition	25
III.2. Histoire	25
III.3. Synthèse	25
III.4. Stabilisation des ferrofluides	26
1. Les ferrofluides surfactés	26
2. Les ferrofluides ioniques	26
III.5. Stabilités colloïdales des nanoparticules magnétiques	27
1- Etat magnétique des particules	27
2- Les mécanismes de rotation des moments magnétiques des nanoparticule	27
III.6. Applications	29
a) Applications technologiques	29
b) Recherche de matériaux	29
c) Applications biomédicales	29
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>Partie expérimentale</b>	
I. Introduction	30
II. Matériels utilisés	30
II.1. Verreries	30
II.2. Appareillages	30
II.3. Réactifs	31
III. Synthèse du biosorbant magnétique	31
IV. Caractérisation du biosorbant magnétique	33
IV.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	33
IV.2. Analyse thermogravimétrique	33
IV.3. Point de charge zéro	34
V. Méthode instrumentale d'analyse : Spectrophotométrie UV-VISIBLE	34
VI. Procédure d'adsorption	34
VI.1. Préparation de la solution aqueuse du colorant "Vert Malachite "	34
VI.2. Extraction du VM par le BM	35
VII. Etude paramétrique	36
VII.1. Effet de pH du milieu	36
VII.2. Effet du temps de contact	37
VII.3. L'effet de la concentration initiale en colorant	37
VII.4. L'effet de la masse du biosorbant magnétique	37
VII.5. L'effet de l'agitation	37
VII.6. L'effet de la granulométrie	38
VII.7. L'effet de la force ionique	38
VII.8. L'effet de température	38
<b>Chapitre III</b>	
<b>Résultats &amp; Discussions</b>	
I. Caractérisation du biosorbant magnétique	40
I.1. La spectroscopie infrarouge	40
I.2. L'analyse thermogravimétrique ATG	42
I.3. Point de charge zéro	43
II. Application à l'adsorption	44

II.1. Introduction	44
II.2. Courbe d'étalonnage	44
II.3. Extraction du vert malachite par le biosorbant magnétique	45
a. L'effet de pH du milieu	45
b. L'effet du temps de contact	47
b.1. Etude cinétique	48
b.1.1. Modèle de pseudo premier ordre	48
b.1.2. Modèle de pseudo second ordre	49
b.1.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	50
b.1.4. Modèle d'Elovich	51
c. Effet de concentration en colorant	53
c.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	54
c.1.1. L'isotherme de Langmuir	54
c.1.2. L'isotherme de Freundlich	55
c.1.3. L'isotherme de sips	56
c.1.4. Modèle de Temkin	56
d. L'effet de la masse de biosorbant	58
d.1. Mécanisme de diffusion	59
e. Effet de la vitesse d'agitation	62
f. Effet de tailles des particules de BM	63
g. L'effet de la force ionique	64
h. L'effet de température	65
h.1. Paramètres thermodynamiques	66
<b>Conclusion générale</b>	68

## *Liste des figures*

<b>Figure.1.</b> Structures de vert malachite. --	3
<b>Figure.2.</b> La plante « Mauve ».	4
<b>Figure.3.</b> La pierre de « Malachite ».	4
<b>Figure.4.</b> Les formes du vert malachite.	4
<b>Figure.5.</b> Utilisations du vert malachite.	6
<b>Figure.6.</b> Effets toxicologiques de vert malachite.	6
<b>Figure.7.</b> La classification des mécanismes d'adsorption adaptée selon Robaldis et al.	7
<b>Figure.8.</b> Facteurs influençant l'adsorption.	10
<b>Figure.9.</b> Mécanisme de transfert d'adsorbat lors de son adsorption sur l'adsorbant poreux.	11
<b>Figure.10.</b> L'arbre de C.E.	16
<b>Figure.11.</b> L'écorce de C.E.	16
<b>Figure.12.</b> Les prêles de C.E.	16
<b>Figure.13.</b> Les rameaux de C.Equistefolia.	17
<b>Figure.14.</b> Les aiguilles de C.E.	17
<b>Figure.15.</b> Les Phylloclades de C.E.	17
<b>Figure.16.</b> Feuilles dentées de C.Equistefolia.	17
<b>Figure.17.</b> Ramules foliaires à fleurs mâles.	18
<b>Figure.18.</b> Ramules foliaires à fleurs femelles.	18
<b>Figure.19.</b> Les cônes de C.Equistefolia.	18
<b>Figure.20.</b> Le bois de C.Equistefolia.	18
<b>Figure.21.</b> Structures des composés hydrocarbures de C.Equistefolia.	21
<b>Figure.22.</b> Structures des composés phénoliques de C.E.	21
<b>Figure.23.</b> Structures des tanins.	22
<b>Figure.24.</b> Structure de Casuarine.	23
<b>Figure.25.</b> Structure des phytostérol.	23
<b>Figure.26.</b> Systèmes dispersés.	24
<b>Figure.27.</b> Le ferrofluide magnétique.	25
<b>Figure.28.</b> Synthèse de ferrofluide.	26
<b>Figure.29.</b> Stabilisations de ferrofluides en milieu organique.	27
<b>Figure.30.</b> Ferrofluides ioniques. (a) : en milieu acide. (b) : en milieu basique.	27
<b>Figure.31.</b> Grains magnétiques répondant à un champ magnétique.	27
<b>Figure.32.</b> Auto-organisation des particules sous champ magnétique.	27
<b>Figure.33.</b> Schéma des mécanismes de relaxation brownienne et relaxation de Neel.	28
<b>Figure.34.</b> Application des ferrofluides.	29
<b>Figure.35.</b> Biosorbant naturel.	33
<b>Figure.36.</b> Ferrofluide.	33
<b>Figure.37.</b> Biosorbant magnétique.	33
<b>Figure.38.</b> Solution du colorant Vert Malachite.	35
<b>Figure.39.</b> Organigramme représentant l'extraction Liquide -Solide du vert malachite par le biosorbant.	35
<b>Figure.40.</b> La solution du colorant Vert Malachite avant et après l'extraction.	36
<b>Figure.41.</b> Spectre IRTF du biosorbant naturel.	40
<b>Figure.42.</b> Spectre IR du biosorbant magnétique avant et après l'extraction du VM.	41
<b>Figure.43.</b> Superposition spectrale ATG des biosorbants naturel et magnétique.	42
<b>Figure.44.</b> pH de point de charge nulle du biosorbant magnétique.	43
<b>Figure.45.</b> Evolution de l'absorbance des solutions du colorant VM.	44

<b>Figure.46.</b> Influence du pH de l'adsorption de VM.-----	46
<b>Figure.47.</b> Cinétique d'adsorption de VM par le BM.-----	47
<b>Figure .48.</b> Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption de colorant VM par le BM.-----	49
<b>Figure.49.</b> Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à l'adsorption colorant VM par le BM.-----	50
<b>Figure.50.</b> Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire appliqué à l'adsorption colorant VM par le BM.-----	51
<b>Figure.51.</b> Application du modèle d'Elovitch à la cinétique d'adsorption de colorant VM par le BM.-----	52
<b>Figure.52.</b> Influence de la concentration initiale de VM par le BM.-----	53
<b>Figure.53.</b> Isotherme de Langmuir pour l'extraction de VM par le BM.-----	55
<b>Figure.54.</b> Isotherme de Freundlich pour l'extraction de VM par le BM.-----	55
<b>Figure.55.</b> Isotherme de Sips pour l'extraction de VM par le BM.-----	56
<b>Figure.56.</b> Isotherme de Temkin pour l'extraction de VM par le BM.-----	57
<b>Figure.57.</b> Influence de la masse de biosorbant sur l'adsorption de VM par le BM. -----	58
<b>Figure.58.</b> Tracé du modèle de diffusion à travers le film liquide pour l'adsorption de colorant VM par le BM.-----	60
<b>Figure.59.</b> Tracé du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de colorant VM par le BM. -----	61
<b>Figure.60.</b> Tracé du modèle de diffusion par réaction chimique pour l'adsorption de colorant VM par le BM.-----	61
<b>Figure.61.</b> Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de VM par le BM.-----	62
<b>Figure.62.</b> Effet de tailles de particules du BM sur l'efficacité d'adsorption du VM.-----	63
<b>Figure.63.</b> Effet de la force ionique sur l'adsorption du VM par le BM.-----	64
<b>Figure.64.</b> Influence de la température sur l'adsorption de VM par le BM.-----	65
<b>Figure .65.</b> Représentation de $\ln(K_c)$ en fonction de l'inverse de température ( $1/T$ ).-----	67

### *Liste des tableaux*

<b>Tableau 1 :</b> Propriétés physico-chimiques de Vert Malachite.-----	5
<b>Tableau 2 :</b> Différences entre la physisorption et la chimisorption.-----	9
<b>Tableau 3 :</b> Composition chimique des différentes parties végétales de <i>Casuarina equisetifolia</i> .-----	20
<b>Tableau 4 :</b> Composés identifiés dans l'huile essentielle de différentes parties de <i>C. equisetifolia</i> .-----	20
<b>Tableau 5 :</b> Teneur en flavonoïdes de l'extrait de la plante de <i>Casuarina equisetifolia</i> .-----	21
<b>Tableau 6 :</b> Teneur en tanins condensés de l'extrait de la plante de <i>C. Equisetifolia</i> .-----	22
<b>Tableau 7 :</b> Propriétés physico-chimiques et caractéristiques des réactifs utilisés. -----	31
<b>Tableau 8 :</b> Paramètres cinétiques relatifs à l'adsorption du VM par le BM.-----	52
<b>Tableau 9 :</b> Paramètres des isothermes d'adsorption relatifs à l'adsorption du VM par le BM.-----	57
<b>Tableau 10 :</b> Paramètres des modèles de diffusion.-----	62
<b>Tableau 11 :</b> Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du VM par le BM.-----	67

## *Liste des abréviations*

**VM** : Vert Malachite.  
**BM** : Biosorbant magnétique.  
**pH** : Potentiel d'Hydrogène.  
**t** : Temps.  
**T** : Température en kelvin.  
**tpm** : Tour par minute.  
 **$\Phi$**  : Vitesse d'agitation.  
 **$\mu$**  : Moment magnétique.  
**M** : Masse molaire.  
**m** : Masse de biosorbant.  
**V** : Volume de la solution aqueuse.  
**C** : Concentration de la solution étudiée.  
**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale de colorant dans la phase aqueuse.  
**C<sub>e</sub>** : Concentration de colorant dans la phase aqueuse à l'équilibre.  
**q** : Capacité de sorption.  
**q<sub>e</sub>** : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant.  
**q<sub>m</sub>** : Quantité maximum de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant.  
**q<sub>t</sub>** : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t.  
**R%** : Rendement d'extraction.  
**IRM** : Imagerie par Résonance Magnétique.  
**UV** : Ultraviolet.  
**Vis** : Visible.  
 **$\epsilon$**  : Coefficient d'extinction molaire.  
 **$\lambda$**  : Bande d'adsorption.  
**Abs** : Absorbance.  
**l** : Epaisseur de la cellule optique.  
**pH<sub>PCZ</sub>** : Point de charge zéro.  
**IRTF** : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier .  
**ATG** : Analyse gravimétrique.  
 **$\alpha$**  : le taux initial d'adsorption.  
 **$\beta$**  : Constante liée à la surface externe et à l'énergie d'adsorption.  
**k, k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub>** : Constantes de vitesse.  
**K<sub>c</sub>** : Constante de distribution de sorption.  
**K<sub>F</sub> et n** : Constantes de Freundlich.  
**K<sub>L</sub>** : Constante d'équilibre de Langmuir.  
**K<sub>S</sub> et n** : Constantes de Sips.  
**K<sub>T</sub>** : Constante de Temkin  
**R<sub>L</sub>** : Facteur adimensionnel de Langmuir.  
**F** : Facteur unidimensionnel.

# ***INTRODUCTION GENERALE***

## **INTRODUCTION GENERALE**

La pollution de l'environnement et ses effets délétères constitue actuellement une préoccupation mondiale. Les rejets d'eaux usées provenant de différentes industries, contenant des polluants organiques et inorganiques, représentent une source significative de pollution continue de l'eau, ce qui est en fait une menace pour l'environnement et la santé humaine [1,2].

Les colorants sont des contaminants largement utilisés dans l'industrie textile, papeterie, cosmétique, du cuir, du plastique et pharmaceutique. Par conséquent, ils sont désormais devenus des composés très controversés en raison des risques qu'ils présentent pour les consommateurs. Ils peuvent avoir des effets néfastes sur le système immunitaire, le système reproducteur, et ils sont également connus pour leurs propriétés toxiques et potentiellement cancérigènes [3].

Malgré son interdiction dans de nombreux pays, le vert malachite, colorant toxique, reste largement utilisé dans plusieurs domaines, en raison de son faible coût et de sa disponibilité immédiate. La forme réduite du vert leucomalachite est répandue dans les écosystèmes aquatiques et terrestres suscitant ainsi de grandes inquiétudes en raison des risques potentiels qu'il engendre sur la santé humaine. L'enjeu est donc de développer des technologies de traitement des eaux usées à la fois efficaces et accessibles à l'humain, pour minimiser l'impact de ces effluents sur l'environnement [4].

Les eaux usées peuvent être traitées par des méthodes conventionnelles de séparation physico-chimique telles que l'osmose inverse, la coagulation/floculation, etc. Cependant, la technique de séparation par adsorption représente actuellement une des méthodes les plus intéressantes à l'échelle industrielle, en raison de ses nombreux avantages technologiques, économiques et environnementaux. En particulier, les substances naturelles « bioadsorbants » qui peuvent conduire à des résultats d'extraction encore plus performants, tant pour les colorants que pour les ions métalliques. Ces substances naturelles sont abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. Aussi, leurs formes magnétiques peuvent être encore plus efficaces pour l'élimination de divers polluants aqueux [5].

Dans ce présent travail, on s'intéresse à l'étude du phénomène de biosorption du colorant "Vert malachite" en solution aqueuse par les fruits de la plante « *Casuarina equisetifolia* » modifiés magnétiquement.

Le mémoire s'articule autour de trois chapitres :

❖ Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur le sujet et est constitué de quatre parties. La première partie aborde une présentation générale du colorant "vert malachite " présent dans les différents rejets industriels, de ses propriétés et de ses applications. La seconde partie démontre l'intérêt d'utiliser la bio-adsorption dans le traitement des effluents industriels. Suivie de la troisième partie, qui est consacré à la description de la plante de "*Casuarina equisetifolia*" : Taxinomie, description botanique, utilisation...Enfin la quatrième partie donne des généralités sur les nanoparticules et les matériaux magnétiques.

❖ Le second chapitre du manuscrit consacré à la partie expérimentale, expose les protocoles expérimentaux et la présentation des produits et des appareils utilisés.

❖ Le troisième chapitre rassemble les résultats expérimentaux obtenus, concernant la caractérisation du matériau, et l'optimisation des paramètres d'extraction accompagnés des interprétations et des discussions qui s'imposent.

Ce mémoire se clôture par une conclusion générale qui résume les principaux résultats ainsi que les perspectives futures.

# ***CHAPITRE I***

## ***Partie Théorique***

## CHAPITRE I

## A- Généralités sur le colorant : Vert Malachite

## I. Introduction

Les colorants sont largement utilisés dans les industries pour la coloration des produits de textiles, cosmétiques, papier, plastique, alimentaire, etc. Certains sont également utilisés en aquaculture comme ectoparasiticide et fongicide en raison de leur efficacité et de leur faible coût. Actuellement, environ 10 à 15 % des colorants utilisés sont répandus dans les effluents. Par conséquent, ces dernières années, certains pays ont restreint l'utilisation des colorants, en raison des nombreux problèmes toxicologiques pour l'environnement [6].

## II. Le colorant « vert malachite »

## II.1. Définition

Le vert malachite est un colorant basique de la classe de triarylméthane, il apparaît comme un solide vert foncé et cristallin, facilement soluble dans l'eau. Il fait référence au sel de chlorure ( $C_{23}H_{25}ClN_2$ ), la couleur verte se réfère au cation coloré "Cl" [7].

Le vert de malachite semble être typique parmi les colorants, il peut être désigné sous d'autres formes, soit du sel d'oxalate (forme chromatique), du carbinol neutre ou de la forme leuco réduite. Ce colorant peut être identifié sous autres noms communs, tels que l'indice de couleur (CI) vert basique 4, vert acrylique brillant, vert de diamant B, vert de Chine, ... etc [8].

La figure 1 ci-dessous représente les différentes structures de vert malachite :

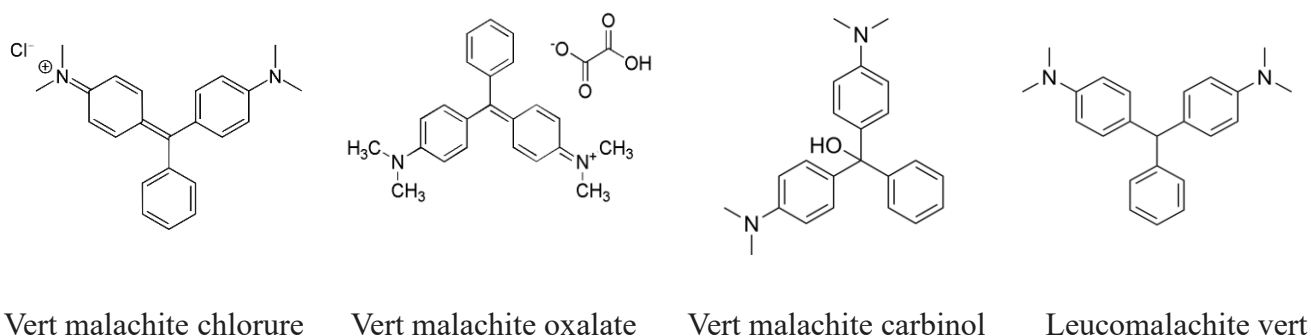


Figure.1. Structures de vert malachite.

## II.2. Historique

Le nom “Malachite” de colorant est dû à la ressemblance de couleur avec le minéral malachite. Le nom latin « malachite » est un dérivé du grec ancien « molochē », qui désigne la plante Mauve, dont le feuillage vert ressemble fortement à la couleur de la pierre Malachite.

Les figures 2&3 ci-dessous représentent la plante « Mauve » et la pierre « Malachite ».



**Figure.2.** La plante « Mauve »



**Figure.3.** La pierre de « Malachite »

## II.3. Synthèse

La forme leuco du vert malachite a été préparée pour la première fois par Hermann Fischer en 1877, en condensant le benzaldéhyde avec la N, N-diméthylaniline, en présence d’acide sulfurique.

En oxydant le bis (p-diméthylaminophényl)phénylméthane résultant et en traitant le produit avec l’acide chlorhydrique, le sel “chlorure” de vert malachite sera formé.

Le sel d’oxalate est produit par réaction du sel de chlorure avec NaOH pour former la base carbinol, qui est extraite en benzène puis traitée avec de l’acide oxalique.

La figure 4 ci-dessous représente les différentes formes du vert malachite.



Leucomalachite    Vert malachite “chlorure”    Vert malachite “carbinol”    Vert malachite “oxalate”

**Figure.4.** Les formes du vert malachite.

#### II.4. Propriétés physico-chimiques

Au pH neutre, le vert de malachite existe à la fois sous forme de sel colorant et de base carbinol lipophile. La réaction d'équilibre ionique est extrêmement lente, elle se déplace vers la base carbinol avec l'augmentation de l'alcalinité à pH=10,1, alors que l'ionisation complète en sel chlorure se produit à pH= 4,0 ou moins. La base carbinol, est incolore et relativement insoluble dans l'eau, de masse volumique ( $\sim 500$  pg/L) [8].

Le tableau 1 ci-dessous représente les propriétés physico-chimiques de Vert Malachite [9] :

**Tableau 1** : Propriétés physico-chimiques de Vert Malachite «Chlorure».

Propriétés physico-chimiques de VM	
Nom UIPAC	4- {[4-(Diméthylamino)phényl](phényl)méthylidène}- <i>N,N</i> -diméthylcyclohexa-2,5-dien-1-iminium chlorure
Formule moléculaire	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub>
Masse moléculaire (g/mol)	364.911 g/mol
Solubilité dans l'eau (25°C)	66.6 g/l
Longueur d'onde (nm)	617 nm
Densité	1 g/ml
Point d'ébullition (C°)	520.91°C
Point de fusion (C°)	164 °C
Pka <sub>1</sub>	1.3
Pka <sub>2</sub>	12.8

#### II.5. Utilisations

- Le vert malachite est utilisé comme pigment, réactif chimique et additif alimentaire.
- Le vert malachite comme fongicide, antibactérien et antiprotozoaire : Il s'est avéré être le fongicide le plus efficace parmi 49 composés testés contre les champignons, à la fois comme traitement post-infectieux et comme prophylaxie .Il a été utilisé pour lutter contre les infections fongiques, bactériennes externes des poissons, ainsi que les protozoaires, par exemple *Ichthyophthirius* sur *Ictarulus punctatus*, *Trichodina* sur anguille, *Trichodinella epizootica* sur filaments branchiaux de carpe herbivore....etc.
- Le vert malachite utilisé pour certaines maladies des poissons : Il a également été utilisé avec succès contre les infections des poissons par les helminthes, comme *Dactylogyrus vastator*, la cichliodogyriasis, la maladie rénale proliférative (PKD) et contre la nécrose cutanée ulcéreuse chez le saumon [7].

La figure 5 ci-dessous représente des exemples d'utilisation de vert malachite.



Infection bactérienne par  
Ichthyophthirius.

Vert malachite antibactérien.

Peinture “Vert malachite ”

**Figure.5.** Utilisations du vert malachite.

## II.6. Effets toxicologiques

Les maladies affectants les poissons, sont dus essentiellement à la contamination par le colorant «Vert Malachite», qui peuvent se transmettre à l’homme par consommation alimentaire.

- Etudes histopathologiques :

Le vert malachite utilisé pour traiter et prévenir les infections fongiques et parasitaires est réduit en vert leucomalachite, et s’accumule dans les tissus. Il provoque des effets néfastes sur le foie, les branchies, les reins, l’intestin et les cellules gonadotropes hypophysaires.

- Etudes biochimiques et hématologiques :

Le vert malachite à des concentrations élevées provoque des altérations significatives des paramètres biochimiques dans le sang, il diminue les taux sériques de calcium et de protéines, et augmente également le taux de cholestérol total dans le sang .Par conséquent, il diminue la consommation alimentaire, le taux de croissance et le taux de fertilité [7].

La figure 6 ci-dessous représente les effets toxicologiques du vert malachite sur le poisson.



Granulomes dans le foie et les reins de poisson

Le foie de fugu contenant de la tétrodotoxine

**Figure.6.** Effets toxicologiques de vert malachite.

## CHAPITRE I

### B- La théorie d'adsorption

#### I. Introduction

Ces dernières années, la conception de la biosorption en tant que technique efficace multidimensionnelle a évolué. C'est une variante des techniques de sorption. La théorie macroscopique de l'adsorption est l'une de ses techniques, elle est perçue comme un processus passif et simple, indépendant de l'énergie, économique et respectueux pour l'environnement, utilisé comme une alternative admirable pour le traitement des eaux usées et la recyclabilité des polluants, comme les colorants toxiques, par rapport aux autres technologies traditionnelles [10].

La sorption est principalement décrite comme un phénomène physico-chimique par lequel les molécules de sorbat se concentrent à la surface d'une autre substance (sorbant), en créant des interactions dans l'interface sorbant -sorbant [11]. Le terme bio-sorbant est réservé à des solides issus du monde du vivant comme des biopolymères ou de la biomasse [12].

Le terme sorption fait référence au processus d'absorption ou d'adsorption. Le processus d'absorption est basé sur l'entrée d'une substance (absorbant) dans le volume ou la masse d'un autre matériau (absorbant) [13]. Alors que l'adsorption est une fixation physique dans laquelle le sorbat interagit avec un sorbant, créant une interface sorbant-sorbant.

Différentes classifications des mécanismes d'adsorption sont décrites dans la littérature, d'où elles permettent de séparer les mécanismes de faible énergie (physisorption) de ceux de plus grande énergie (chimisorption).

La figure 7 ci-dessous représente la classification des mécanismes d'adsorption.

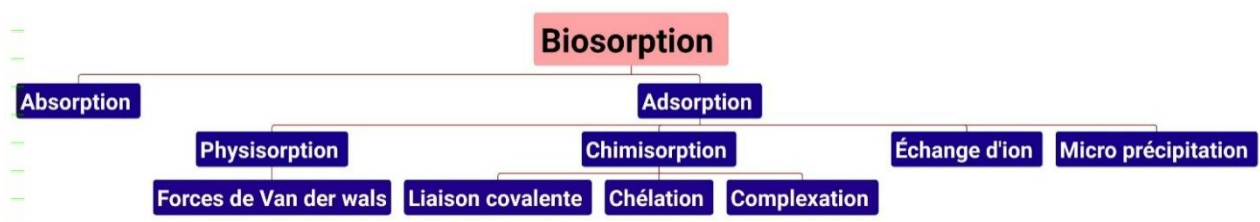


Figure.7. la classification des mécanismes d'adsorption adaptée selon Robalds et al [14].

## II. L'adsorption

### II.1. Définition

L'adsorption qui a été proposé par Kayser au début du 20ème siècle , est essentiellement un processus de transfert de masse , dans lequel des espèces chimiques (adsorbant) sont transportées d'une phase liquide ou vapeur vers la surface d'une phase solide poreuse (adsorbant) par des interactions physico-chimiques [15], composées de forces moléculaires, notamment des effets électrostatiques dipolaires permanents, dipolaires induits et quadripolaires, également appelés forces de Van der Waals. L'attraction de molécules adsorbées provoque leur accumulation à l'interface entre deux phases (interface liquide-solide ou gaz-solide)[16]. Cet excès de surface se produit en général lorsque l'énergie d'attraction d'une substance avec la surface solide (le travail d'adhésion) est supérieure à l'énergie de cohésion de la substance elle-même. Les forces répulsives ou attractives entre l'adsorbat (les taux d'adsorption et de désorption) s'équilibrent lorsque l'adsorption se produit [17].

### II.2. Les types d'adsorption

L'adsorption peut être classée en deux types :

#### II.2.1. L'adsorption chimique ou chimisorption

Dans la chimisorption, les forces d'attraction entre les molécules adsorbées et la surface solide de biosorbant sont dues à des liaisons chimiques, qui font appel à des forces de valence, l'énergie d'adsorption est de l'ordre de 200 kJ/mol. La chimisorption étant une réaction chimique (formation de liaison ionique ou covalente) [15]. Elle intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, et elle est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. La chimisorption présente plusieurs critères :

- La chimisorption agit à des faibles distances (0,1 – 0,2 nm) et nécessite une certaine énergie d'activation [12,18],
- Elle est irréversible, et elle se produit uniquement sous forme de monocouche [18],
- Il y a mise en commun d'électrons entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat , qui sont ainsi activées [12].

#### II.2.2. La physisorption ou adsorption physique

La physisorption se définit comme un phénomène strictement dépendant des forces physiques de surface entre l'adsorbat et l'adsorbant, ces forces apparaissent comme des interactions électrostatiques faibles de Van Der Waals, des liaisons hydrogène, des polarités et

des interactions dipôle-dipôle [1]-[1] contrôlent l'adsorption, ce qui signifie que la physisorption peut être facilement perturbée. Son énergie est de l'ordre de 20 kJ/mol [19,20]. La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères :

- Le processus de physisorption est réversible, la quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température ou la diminution de la pression.
- L'adsorption physique se produit rapidement car aucune énergie d'activation n'est nécessaire, elle s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre et de l'entropie du système ,et donc ce processus est exothermique [12].
- La physisorption peut former plusieurs couches de molécules adsorbées.

La différence entre la physisorption et la chimisorption est résumée dans le tableau 2 suivant :

**Tableau 2** : Différences entre la physisorption et la chimisorption [21].

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Type de forces de liaison	Liaison Van der wals	Liaison chimique
La chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol	10 Kcal/mol
Changement chimique de l'adorbant	Aucune	Formation d'un composé de surface
Énergie d'activation	Très faible	Élevé
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formés	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

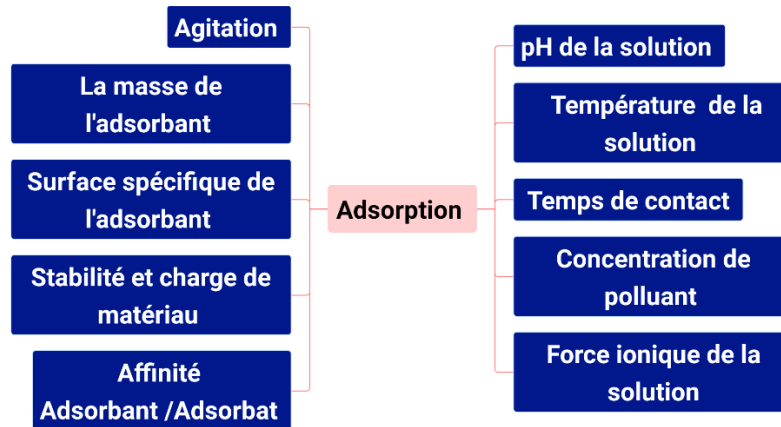
### II.3. Paramètres influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

1. Les caractéristiques physico-chimiques d'adsorbant :
  - La sélectivité et durabilité élevées, un faible coût et une capacité d'adsorption élevée.
  - La porosité, les structures cellulaires , la surface spécifique active, les groupes fonctionnels et la distribution sont tous les facteurs qui font la différence entre les adsorbants [10].
2. Les paramètres physico-chimiques du milieu [18] :
  - **Le pH de la solution** : est un paramètre important par son effet sur les groupements fonctionnels du biosorbant, et la spéciation chimique de l'élément à sorber.
  - **La concentration initiale en solution** : elle est liée à la surface spécifique et la granulométrie du biosorbant, ce qui permet d'accroître la capacité de rétention du biosorbant.

- **Le temps de contact** : est un paramètre important à prendre en compte. Le meilleur temps de contact est atteint lorsque l'ensemble des sites d'adsorption sont saturés par l'élément à sorber.

La figure 8 ci-dessous présente les différents facteurs influençant l'adsorption.



**Figure.8.** Facteurs influençant l'adsorption

## II.4. Les mécanismes d'adsorption

### a) L'adsorption localisée ou non localisé

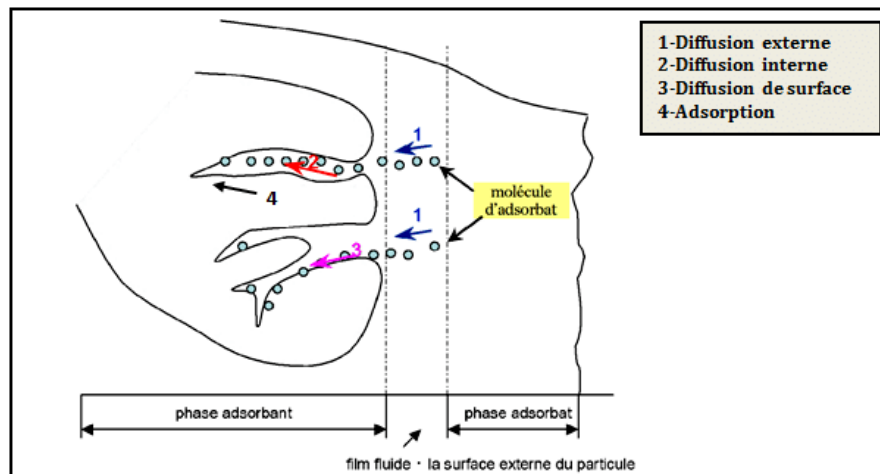
Le processus d'adsorption dépend également de la surface, la forme et la structure de l'adsorbant. Cette surface solide est considérée comme une fluctuation d'énergie potentielle qui peut être uniforme ou non uniforme. Il existe alors une adsorption localisée ou non localisée. Dans l'adsorption localisée, la surface d'adsorbant reste uniforme, car les fluctuations d'énergie entre les sites d'adsorbant sont homogènes. Dans le cas contraire, la surface d'adsorbant est non uniforme, car les fluctuations d'énergie entre les sites sont irrégulières [12].

### b) La diffusion

La fixation d'un polluant sur un adsorbant comprend une étape d'adsorption et trois étapes de transfert de matières ou étapes de diffusion [22] :

- **La diffusion au cœur de la solution (Bulk diffusion)** : transfert des molécules d'adsorbat de la solution à travers la couche limite (le film liquide) entourant les particules adsorbantes.
- **La diffusion externe de film (film diffusion)** : transport des molécules d'adsorbat du film liquide à travers la surface d'adsorbant.
- **La diffusion interne des pores (intraparticle diffusion)** : diffusion interne des molécules d'adsorbat depuis la surface extérieure vers les sites actifs intraparticulaires de l'adsorbant.
- **Adsorption (Réaction physique ou chimique)** : captation des molécules d'adsorbat sur les sites actifs par adsorption.

La figure 9 ci-dessous représente le mécanisme de transfert d'adsorbat sur le site d'adsorbant.



**Figure.9.** Mécanisme de transfert d'adsorbat lors de son adsorption sur l'adsorbant poreux [23].

### III. Isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est une relation entre la quantité d'espèces captée par l'adsorbant (capacité d'adsorption  $q_e$ ) et la concentration d'adsorbat restante après l'équilibre est atteint ( $C_e$ ), en utilisant une température fixe [24].

Ces isothermes fournissent des informations sur l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat, le mécanisme d'adsorption et la surface de l'adsorbant. Il existe de nombreux modèles pour décrire l'équilibre d'adsorption. Les modèles les plus utilisés sont les modèles Langmuir (1918), Freundlich (1906), Temkin (1940), Sips (1948), Dubinin-Radushkevich (1960).

La quantité de polluant adsorbée à l'instant  $t$  par un solide, notée  $q_t$  (mg/g), est déterminée par le bilan massique suivant, comme étant la quantité d'adsorbat liée par l'unité de la phase solide.

$$q, \text{mg/g} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{I. 1})$$

La quantité de polluant adsorbée s'exprime en % de décontamination (R) par l'équation :

$$Rdt, \% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{I. 2})$$

Avec :  $m$ : masse de l'adsorbant (g)

$V$ : volume de la solution (L)

$C_0$ : concentration initiale du polluant (mg/L)

$C_e$ : concentration du polluant à l'équilibre (mg/L)

Parmi les isothermes d'adsorption, on peut citer :

### III.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir

Le modèle isotherme de Langmuir (1918) est pris en charge sur les postulats [24] :

- Il n'y a aucune interaction entre les espèces adsorbantes dans la solution.
- Les espèces d'adsorbat sont adsorbées sur un nombre fixe de sites actifs de l'adsorbant.
- Tous les sites actifs qui existent sur la surface homogène sont énergétiquement équivalents.
- La capacité d'une molécule à être adsorbée sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites adjacents
- L'adsorption est limitée à la formation d'une monocouche d'adsorbat sur l'adsorbant.

L'isotherme de Langmuir est présentée par l'équation suivante :

$$q_e = q_{max} \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (\text{I. 3})$$

- Où :
- $q_e$  : est la capacité d'adsorption (quantité d'adsorbat capté par l'adsorbant) (mg/g).
  - $b$  : l'affinité de Langmuir qui est directement liée à la constante d'équilibre (L/mg).
  - $C_e$  : la concentration de polluant restante dans la solution à l'équilibre (mg/L).
  - $q_{max}$  : la capacité maximale de sorption de l'adsorbant (mg/g).

La capacité maximale  $q_{max}$  d'adsorption est déterminée graphiquement par l'équation suivante linéarisé sous forme de double inverse :

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{bq_{max}} \quad (\text{I. 5})$$

### III.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich

Le modèle d'équilibre de Freundlich présente les caractéristiques suivantes [24] :

- Aucune saturation de l'adsorbant n'a lieu, cela signifie que la capacité de sorption augmente de façon exponentielle avec l'augmentation de la concentration en espèces adsorbantes.
- Le modèle de Freundlich suppose plusieurs couches d'adsorbat recouvrant l'adsorbant.
- Il est possible d'initier la deuxième couche avant que la première couche soit terminée.
- Etant donné qu'il s'agit d'une adsorption multicouche, l'interaction des adsorbats a eu lieu.
- L'énergie de chaque site n'est pas homogène, donc l'adsorbant aura différents sites à sa surface.

Le modèle de Freundlich est principalement appliqué aux systèmes hétérogènes (Freundlich, 1906), il est donné par l'équation linéaire et non linéaire suivante respectivement :

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (I.6)$$

$$\text{Ln} q_e = \text{Ln} K_F + \frac{1}{n_F} \text{Ln} C_e \quad (I.7)$$

Où :  $q_e$  : est la capacité de sorption de l'adsorbant (mg/g) et  $K_F$  : est la constante d'équilibre de Freundlich [(mg/g) (L/mg)<sup>1/n<sub>F</sub></sup>] et  $n_F$  est l'exposant de Freundlich (sans dimension).

### III.3. Isotherme d'adsorption de Sips

Considérant les avantages de l'équation de Langmuir (saturation de l'adsorbant) et du modèle de Freundlich (multicouche d'adsorbats sur l'adsorbant, interaction des adsorbats, différentes énergies des sites actifs de l'adsorbant), Sips propose l'isotherme modèle, également connu sous le nom "modèle de Langmuir – Freundlich" [24]. Il est donné par l'expression suivante :

$$q_e = \frac{q_{ms} K_s C_e}{1 + K_s C_e} \quad \text{où} \quad 0 < \frac{1}{n_s} \leq 1 \quad (I.8)$$

Où :  $K_s$  : l'affinité de l'adsorbant-adsorbant,  $c'$  est la constante d'équilibre de Sips (L/mg)<sup>1/n<sub>s</sub></sup>.  
 $n_s$  : l'exposant Sips (sans dimension).

$q_{max}$  : la capacité d'adsorption maximale (mg/g). Par définition,  $1/n_s$  doit être  $\leq 1$ .

Les capacités  $q_e$ ,  $q_{ms}$  et la constante  $K_s$  sont déterminés en linéarisant l'équation précédente :

$$\text{Ln} \frac{q_e}{q_s - q_e} = \text{Ln} K_s + \frac{1}{n} \text{Ln} C_e \quad (I.9)$$

Comme vu ci-dessus, le modèle Sips aura les conditions suivantes [24] :

- La saturation de l'adsorbant est prévue ( $q_{max}$ ).
- Des multicouches d'adsorbant sur l'adsorbant pourraient se former.
- Il est possible d'initier la deuxième couche avant que la première couche soit complétée.
- Les sites actifs des adsorbants pourraient avoir des énergies différentes.
- Il existe des interactions entre les espèces adsorbantes.

### IV. Cinétique d'adsorption

Les modèles cinétiques permettent de déterminer comment les taux d'adsorption dépendent des concentrations d'adsorbant dans les solutions, et comment ces taux sont affectés

par la capacité d'adsorption, ou par les caractéristiques d'adsorbant en termes de cinétique. Divers modèles ont été impliqués dans la description de la cinétique d'adsorption. Parmi elles, on peut citer :

#### IV.1. Modèle cinétique du pseudo 1<sup>er</sup> ordre

Le modèle du pseudo 1<sup>er</sup> ordre est exprimé généralement par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{I. 10})$$

L'équation linéaire est donnée comme suit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (\text{I. 11})$$

Où :  $q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).  
 $q_t$  : la capacité d'adsorption au temps (t) (mg/g).  
 $k_1$  : la constante de vitesse.

#### IV.2. Modèle cinétique du pseudo 2<sup>ème</sup> ordre

L'équation non linéaire et linéaire du modèle est donnée respectivement par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I. 12})$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (\text{I. 13})$$

Où :  $k_2$ ,  $q_e$ ,  $q_t$  sont respectivement : la constante de vitesse, la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g), et la capacité d'adsorption au temps (t) (mg/g).

#### IV.3. Modèle de diffusion intraparticulaire "Morris et Weber"

Ce modèle simple de diffusion intraparticulaire est donné par l'équation suivante [22]:

$$q_e = K \cdot t^{0,5} \quad (\text{I. 14})$$

Où :  $t$  : temps (s)  
 $q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).  
 $K$  : coefficient de diffusion dans le solide ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{1/2}$ ).

### V. Thermodynamiques d'adsorption

L'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ , kJ/mol), entropie standard ( $\Delta S^\circ$ , J/mol/K) et l'énergie libre standard ( $\Delta G^\circ$ , kJ/mol), sont des paramètres thermodynamiques importants pour l'évaluation appropriée de tout processus d'adsorption. Ils sont donnés par les équations suivantes [25]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{I. 15})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{I. 16})$$

Où : R est la constante du gaz (8,314 J/mol/K). T est la température absolue (K°).

$K_d$  : le coefficient de distribution. Il est calculé par l'équation suivante :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{I. 17})$$

Avec :  $q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$C_e$  : la concentration de polluant restante dans la solution à l'équilibre (mg/L).

L'équation (I.15) a été utilisée pour estimer les valeurs de  $\Delta G^\circ$  à différentes températures.

L'assimilation des équations (I.15) et (I.16) produit :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{I. 18})$$

## CHAPITRE I

### C- Aperçu sur le biosorbant : *Casuarina Equisetifolia*

#### I. Introduction

Le filao, également connu sous le nom scientifique de « *Casuarina equisetifolia* », est une plante originaire des régions côtières tropicales et subtropicales. Cette plante a une importance significative dans le domaine de l'adsorption et du traitement des eaux en raison de ses caractéristiques uniques. Le filao possède des racines profondes et étendues lui permettant de s'adapter aux sols sableux et salins. Ses racines jouent un rôle essentiel dans l'adsorption et la filtration des contaminants présents dans l'eau. Elles peuvent absorber et retenir divers polluants tels que les métaux lourds, les nitrates, les phosphates et d'autres substances indésirables. En raison de cette capacité de biosorption, le filao est souvent utilisé dans le traitement des eaux usées et contaminées. Son utilisation aide à préserver l'environnement et à maintenir l'équilibre écologique.

#### II. Taxinomie

*Casuarina Equisetifolia* ou "Filao" sont des arbres appartenant à la famille des Casuarinacées, qui ont l'aspect de pins (*Pinus*). La plante ressemble à la queue de cheval. L'espèce *Casuarina equisetifolia* a été décrite par Linné et publiée sous ce nom en 1759, il fait référence au casoar (*casuarinus*), du latin "equisetum", qui veut dire la "prêle" ou le poil de cheval (esquis, cheval et setum poil). L'espèce *Casuarina equisetifolia* peut atteindre une hauteur de 35 m et un diamètre allant jusqu'à 50 cm. L'écorce de l'arbre est grise-brune clair, lisse sur les petits troncs, mais plus dure, épaisse et sillonnée sur les arbres âgés. Elle se fissure avec le temps jusqu'à parfois se détacher en bandes longitudinales. L'écorce interne est rose clair, rougeâtre et astringente et à goût amer [26-28].

Les figures ci-dessous représentent les prêles et l'écorce de la plante de *C.Equistefolia*.



Figure.10. L'arbre de C.E



Figure.11. L'écorce de C.E

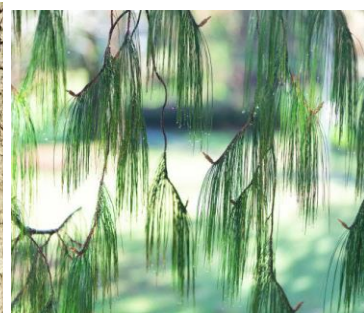


Figure.12. Les prêles de C.E

### III. Description botanique et anatomique

La plante *Casuarina equisetifolia* a des rameaux dimorphiques. Les rameaux à croissance déterminée se développent à partir de rameaux persistants à croissance indéterminée, portant de fines ramilles articulées, constituées d'un verticille des feuilles.

- *Les feuilles* : Les feuilles ou les aiguilles de l'arbre apparaissent comme des jeunes rameaux (ramules), articulés, peuvent être considérés comme des feuilles. Elles prennent le nom de "Phylloclade" ou "Cladode". Elles apparaissent comme des verticilles des feuilles qui s'espacent avec la croissance de la tige, et sont creusés de sillons à stomates.

Chez *Casuarina equisetifolia*, ces ramules ou cladodes sont grêles, de formes cylindriques ou quadrangulaires, longs de 10 à 35 cm. Chaque feuille fusionnée se termine par une petite dent de 5 à 8, souvent 7 dents par gain foliaire parfois à pointe brune, mais devenant progressivement plus blanches vers la pointe et les bords. Une sorte de gaine se forme à la base de ce verticille de petites dents, juste sous le nœud, où se développe un nouvel entre-nœud qui constitue les phylloclades. La photosynthèse est assurée par ces entre-nœuds [26,29,30].

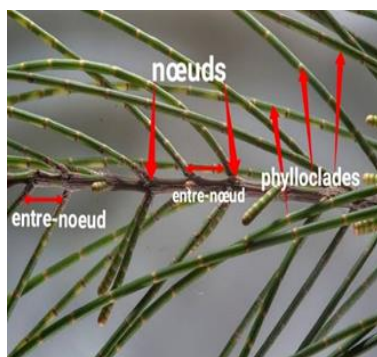
Les figures ci-dessous représentent les ramules et les aiguilles de *C.Equistefolia*.



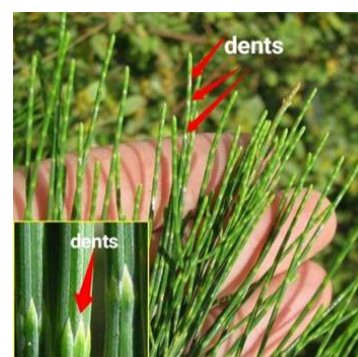
**Figure.13.** Les rameaux de *C.Equistefolia*



**Figure.14.** Les aiguilles de *C.E*



**Figure.15.** Les Phylloclades de *C.E*



**Figure.16.** Feuilles dentées de *C.Equistefolia*

- *Les fleurs* : *Casuarina equisetifolia* à des fleurs a unisexuées peuvent se trouver sur le même arbre et sur le même rameau. Les fleurs mâles forment des châtons roussâtres à l'extrémité des cladodes, tandis que les fleurs femelles forment des petites boules à l'extrémité des rameaux courts [27,30].

- *Les fruits* : Les fruits sont des petits cônes ovoïdes, qui sont généralement abondants, de 2 cm de diamètre légèrement plus longs que larges, recouverts d'un tapis continu de poils blancs qui rouillent avec l'âge, les valves sont peu proéminentes. Les fruits capsulaires sont formés de loges en rangées verticales qui s'ouvrent aussi verticalement, libérant des graines ailées, sans albumen [27,30].

- *Le bois* : Le Filao se caractérise souvent par un bois bien maillé sur quartier comme celui de bois de l'arbre des chênes (*Quercus*) [27].

Les figures ci-dessous représentent le bois, les fleurs et les fruits de la plante de *C.Equistefolia* :



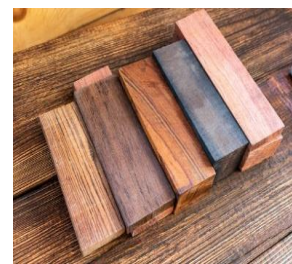
**Figure.17.** Ramules foliaires à fleurs mâles



**Figure.18.** Ramules foliaires à fleurs femelles



**Figure.19.** Les cônes de *C.Equistefolia*



**Figure.20.** Le bois de *C.Equistefolia*

#### IV. Historique et zones de distribution

*Casuarina equisetifolia* est originaire des régions côtières du Sud Est Asiatique (Birmanie, île Andamans., Malaisie, Thaïlande, Cambodge), de l'Indonésie, du Nord de l'Australie (Queensland), et des îles du Pacifique [27].

Casuarina equisetifolia a été introduit sur le continent américain avant 1825, et a été naturalisé aux alentours du début des années 1900. On le trouve également largement sur toutes les îles hawaïennes où son introduction pourrait remonter à 1882 [29].

Il se localise à proximité immédiate de la mer, dans des secteurs balayés par la brise marine et sur des sols sablonneux profonds [27]. En Australie, il pousse également dans des ceintures étroites adjacentes aux forêts de mangroves, le long des côtes rocheuses et sableuses [28].

## V. Utilisation

- Casuarina equisetifolia fournit un bois dur et lourd de teinte brune, assez durable, appelé bois de fer, ayant tendance à se fendre. C'est un excellent charbon de bois, il est utilisé pour la confection de meubles et la fabrication des battoirs, mais sa principale utilisation est le chauffage où il se montre excellent [27].
- Ce type d'arbres est utilisé en agroforesterie comme brise-vents. Ils sont très utiles pour la préservation et la restauration des sols pauvres, la reforestation et la fixation de dunes [31,32].
- Utilisation pharmacologique/médicale importante de Casuarina equisetifolia :

- Activité anti-inflammatoire :

L'extrait d'écorce d'arbre a montré une très grande activité d'inhibition ( $84,6 \pm 0,26$  g/ml) et une grande efficacité anti - inflammatoire, par rapport à l'extrait de racine ( $84,6 \pm 0,26$  g/ml) [33].

- Activité antibactérienne :

L'extrait de racine de l'arbre présente la plus grande zone d'inhibition contre plusieurs bactéries tels que *Proteus vulgaris*, *Shigella sonnei*, *Bacillus subtilis*, grâce aux ses variétés de phytoconstituants, y compris des phénols, flavonoïdes, tanins et terpénoïdes, responsables de l'efficacité thérapeutique de la plante [31].

- Activité antioxydante :

Les niveaux élevés d'activité de piégeage des radicaux DPPH et la capacité antioxydante ferrique démontrés par les extraits d'arbres fruitiers comme les polyphénols, indiquent qu'ils pourraient être utilisés comme une nouvelle source d'antioxydants naturels [31].

- Activité antidiabétique :

Les niveaux de glucose sanguin chez des rats diabétiques traités avec des extraits de la plante ont chuté de 64 % à 59 %. Il a également été démontré que les extraits de feuilles réduisent les taux de sucre dans le sang et de cholestérol, donnant ainsi une nouvelle piste naturelle prometteuse pour le traitement du diabète et de la dyslipidémie [31].

## VI. Composition chimique

Un examen phytochimique préliminaire de différentes parties de *Casuarina equisetifolia* a révélé la présence de glucides, alcaloïdes, protéines, glycosides, saponines, composés phénoliques, flavonoïdes, tanins, stéroïdes, gomme, sucres réducteurs et triterpénoïdes [34].

Le tableau 3 ci-dessous représente la composition chimique des différentes parties végétales de *Casuarina equisetifolia* [34].

**Tableau 3 :** Composition chimique des différentes parties végétales de *Casuarina equisetifolia*.

Parties de la plante	Glucides (mg/g)	Protéines (mg/g)	Phénols (mg/g)
Feuilles fraîches	13,80	0,46	27,18
Feuilles séchées	46,31	0,68	19,18
Écorce	29,45	1,04	9,79
Racines	53,89	0,04	27,65

### VI.1. L'huile essentielle

L'huile essentielle est un extrait liquide aromatique qui peut être obtenue par distillation de plantes aromatiques à la vapeur d'eau (feuilles, fleurs, écorces, graines, tiges, etc).

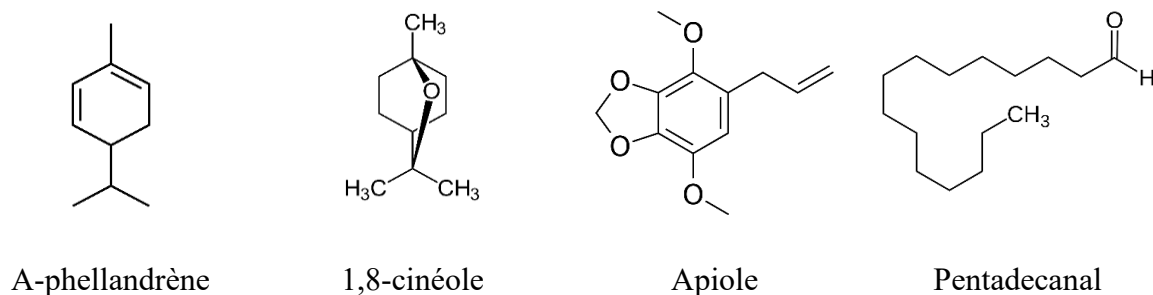
L'analyse de l'extrait de la plante de *casuarina equistefolia*, comprenant les feuilles, les fruits et l'écorce de la tige a donné soixante-seize composés, comprenant différentes familles des hydrocarbures. La teneur des hydrocarbures est indiquée dans le tableau 4 suivant [33,35] :

**Tableau 4 :** Composés identifiés dans l'huile essentielle de différentes parties de *C. equisetifolia*.

Hydrocarbures (%)	Feuilles et fruits		Écorce de la tige
Monoterpéniques	29,3		—
Monoterpénoïdes oxygénés	16,2		40,8
Aliphatiques	40		—
Non terpéniques	—		2,8
Sesquiterpéniques	Feuilles : 29,3	Fruits : Absent	48,8

Les principaux composés étaient le pentadécane (32,0%) et 1,8-cinéole (13,1%) et des quantités importantes de  $\alpha$ -phellandrène (7,0 %), l'apiole (7,2 %) et l' $\alpha$ -terpinène (6,9 %) été trouvés. L'huile de fruit était dépourvue de composés d'hydrocarbures sesquiterpéniques.

La figure 21 ci-dessous représente les structures des composés hydrocarbures de C.Equistefolia.



**Figure.21.** Structures des composés hydrocarbures de C.Equistefolia.

## VI.2. Polyphénols et flavonoïdes

Les flavonoïdes ont été découverts par Albert Szent-Györgyi (1937). Les flavonoïdes sont des pigments végétaux de la famille des polyphénols qui sont responsables de la coloration des fleurs et des fruits et réputées pour leurs vertus antioxydantes.

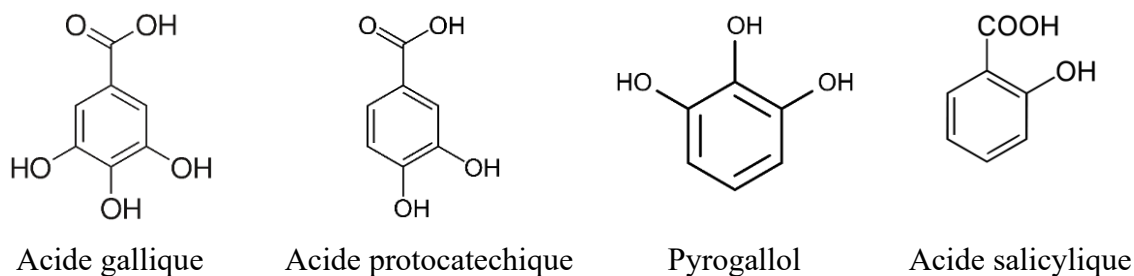
L'analyse par chromatographie liquide haute performance a indiqué la présence de 8 composés phénoliques (gallique, protocatéique, chlorogénique, syringique, p.hydroxy benzoïque, p.coumarique, acide vanillique et salicylique).

La teneur en flavonoïdes de C.equistefolia est représenté dans le tableau 5 [33] :

**Tableau 5 :** Teneur en flavonoïdes de l'extrait de la plante de Casuarina equistefolia

Composés phénoliques	Teneur (mg/100g)
L'acide gallique	21.41
L'acide protocatéique	13.15
Acide P-coumarique	0.73
Chlorogénique	129.42
Catechol	16.17
Pyrogallol	1049.9
L'acide salicylique	3.14
Chrysine	3.04
L'acide benzoïque	181.39

La figure 22 ci-dessous représente les structures des composés phénoliques de C.Equistefolia.



**Figure.22.** Structures des composés phénoliques de C.E

### VI.3. Les tanins

Les tanins sont des substances polyphénoliques présents dans les plantes arboricoles et arbustives, notamment au niveau de l'écorce. Les tanins interviennent dans la défense, en cas d'endommagement des parties de la plante. Ils existent des tanins libres et liés aux fibres ou aux protéines.

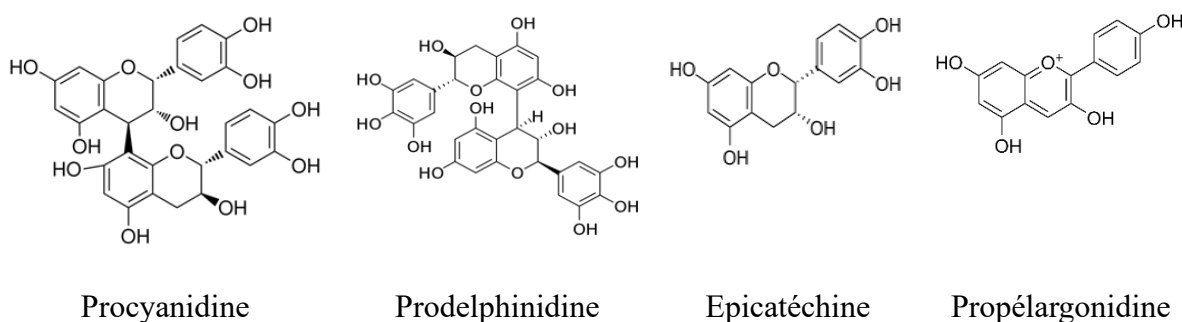
Les tanins condensés de l'écorce de tige et de la racine fine consistait principalement de procyanidine associée à la prodelphinidine et la propélargonidine, et l'épicatéchine était l'unité d'extension principale, ils étaient identifiés à l'aide d'analyses MALDI-TOF MS et HPLC [36].

Les auteurs ont étudié la teneur des tanins condensés libres extractibles (ECT), tanins condensés liés aux protéines (PBCT), liés aux fibres (FBCT) et totaux (TCT) chez les jeunes, les adultes rameaux et les rameaux sénescents de *C. Equisetifolia*. Ils sont indiqués dans le tableau 6 [37].

**Tableau 6 :** Teneur en tanins condensés de l'extrait de la plante de *C.Equisetifolia*

Tanins	Teneur (mg/g)	Rameaux jeunes	Rameaux matures	Rameaux sénescents
ECT		152,03	239,13	31,02
PBCT		8,97	8,75	45,08
FBCT		15,2	11,28	16,64
TCT		176,20	259,16	92,75

La figure 23 ci-dessous représente quelques structures des tanins de *C.Equisetifolia*.

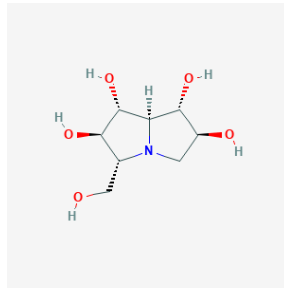


**Figure.23.** Structures des tanins

### VI.4. Alcaloïdes

Le seul alcaloïde présent dans la plante est le casuarine. Il a été isolée de l'écorce de la plante. C'est la 1, (1R,2R,3R,6S,7S,7aR)-3-(hydroxyméthyl)-1,2,6,7-tétrahydroxy pyrrolizidine [33].

La figure 24 ci-dessous représente la structure de Casuarine de *C.Equistefolia*.

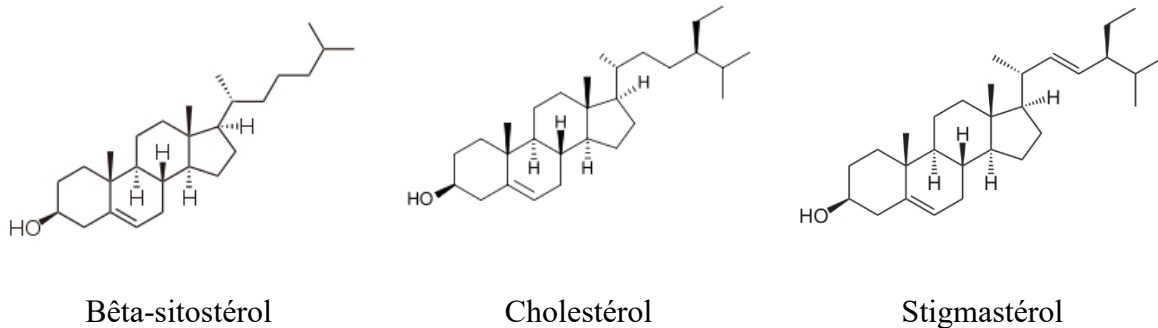


**Figure.24.** Structure de Casuarine

### VI.5. Composés de phytostérol

Les stérols végétaux sont des substances similaires au cholestérol mais fabriquées à partir de plantes. On les trouve en plus grande quantité dans les huiles végétales, les noix et les graines. Ils sont les principaux composants des membranes des cellules végétales renforcent l'immunité des plantes face aux maladies, et leur permettent de s'adapter à de grandes variations de températures. La plante de Casuarina Equistefolia contient : Bêta-sitostérol, cholestérol, stigmastérol, campestérol, dérivés du cholest-5-en-3-bêta-ol. sitostérol6 [33].

La figure 25 ci-dessous représente les structures des composés phytostérol de *C.Equistefolia*.



**Figure.25.** Structure des phytostérol

## CHAPITRE I

## D- Nanoparticules magnétiques &amp; Ferrofluide

## I. Introduction

Les nanoparticules gagnent une grande importance dans différents domaines, notamment l'environnement, l'ingénierie, la chimie, la physique, la technologie spatiale et les sciences biomédicales.

Les ferrofluides ont été utilisés dans les systèmes de vibration des haut-parleurs audio et dans les systèmes de refroidissement, ainsi que dans l'étanchéité des arbres rotatifs [38].

Les ferrofluides autant que dispersions colloïdales, ont été préparés et traités depuis le tout début de la technologie humaine. Les oxydes de fer tels que l'hématite rouge ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), la maghémite brun foncé ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et la magnétite noire ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), sont des suspensions colloïdales, qui ont été largement utilisés dans la peinture en Egypte ancienne, pour colorer le verre et les poteries [39].

## II. Les colloïdes et les nanoparticules

Les ferrofluides sont des liquides aux propriétés magnétiques, obtenus grâce à une suspension colloïdale de nanoparticules magnétiques dans un liquide porteur.

Le système dispersé est un système composé de deux phases non miscibles, dans lesquelles une des phases est en suspension dans l'autre phase appelée phase dispersante, afin de former un mélange hétérogène. Lorsque la taille des particules de phase dispersée est comprise entre 1 nm et 1  $\mu\text{m}$ , on parle alors de colloïde ou suspension colloïdale [40].

Les suspensions colloïdales sont intermédiaires entre les suspensions (particules de taille supérieure au micromètre) et les solutions vraies (particules de taille inférieure au nanomètre), d'où ils prennent le nom des "Nanoparticules".

La figure 26 ci-dessous représente des exemples de systèmes dispersés :



Eau sablé « Suspension »



Le lait « Suspension colloïdale »



Colorant « Solution »

Figure.26. Systèmes dispersés

### III. Ferrofluides

#### III.1. Définition

Les ferrofluides ou “liquides magnétiques”, sont des suspensions colloïdales visqueuses constitués d’un liquide porteur, principalement l’huile à base d’hydrocarbures [38], contenant des nanoparticules magnétiques dispersées de l’ordre de 10 nm, les plus souvent constituées d’oxydes magnétiques tel que la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , les ferrites  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (avec M un cation divalent :  $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}..$ ), ou la maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Son comportement magnétique dépend de l’équilibre entre les interactions magnétiques, électrostatiques, les forces de Van der Waal et la tension superficielle des nanoparticules magnétiques.

La figure 27 ci-dessous représente le ferrofluide :

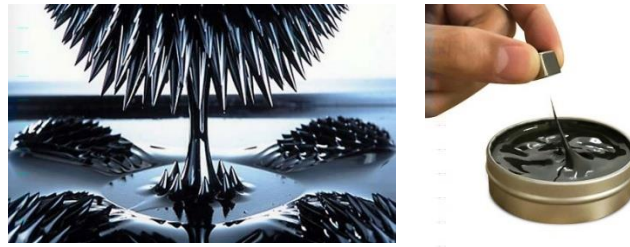


Figure.27. Le ferrofluide magnétique.

#### III.2. Histoire

La première synthèse de ferrofluide a été faite par Gowin Knight en 1779, qui a préparé un fluide constitué de limaille de fer en suspension dans l’eau. Mais, elle n’était pas une réelle synthèse de ferrofluide où les particules ne possédaient pas une taille nanométrique.

À partir de 1963, l’ingénieur aérospatial de la NASA, Stephen Papell, a conceptualisé un fluide doté de propriétés magnétiques distinctes, dans le but de concevoir un propulseur liquide pour fusée en l’absence de gravité, pour une distribution efficace vers la chambre de combustion. En mélangeant de la poudre de magnétite à du kérosène (essence) en présence d’acide oléique agissant comme tensioactif [38].

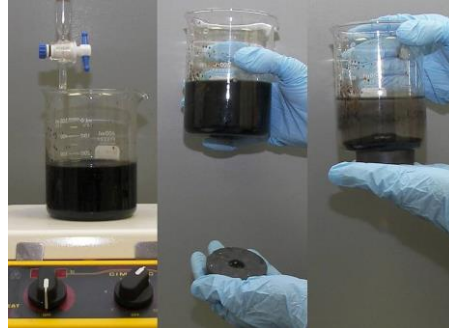
#### III.3. Synthèse

Il existe deux méthodes pour préparer les nanoparticules magnétiques par réduction de taille et précipitation chimique [41].

- **La réduction de taille** : un mélange de  $\text{FeCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3$  est ajoutée au solvant “l’eau”, et un dispersant dans un broyeur à boulets, afin de la broyer pendant plusieurs semaines.

- **La co-précipitation** : après l'ajout d'hydroxyde d'ammonium au mélange, le système est soumis aux procédures de peptisation, séparation magnétique, filtration et dilution.

La figure 28 ci-dessous illustre la synthèse du ferrofluide :



**Figure.28.** Synthèse de ferrofluide.

### III.4. Stabilisation des ferrofluides

Les nanoparticules magnétiques sont stabilisées en milieu organique ou aqueux pour conduire respectivement à un ferrofluide organique surfacté ou un ferrofluide aqueux ionique.

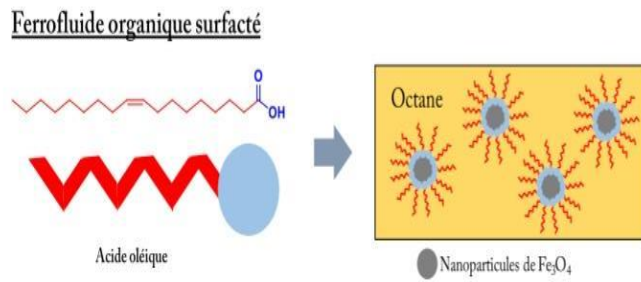
#### 1. Les ferrofluides surfactés

Les ferrofluides surfactés sont formés de particules magnétiques ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) recouvertes d'agents tensioactifs (comme l'acide oléique et le di-2 éthylhexylsulfosuccinate de sodium), afin d'empêcher leur agrégation. Ce dernier vient interagir par sa partie hydrophile avec les particules de ferrofluide, et sa partie hydrophobe avec le liquide porteur. La tête du tensioactif est fixée à la surface des particules et la chaîne carbonique est en contact avec le fluide porteur [40,41].

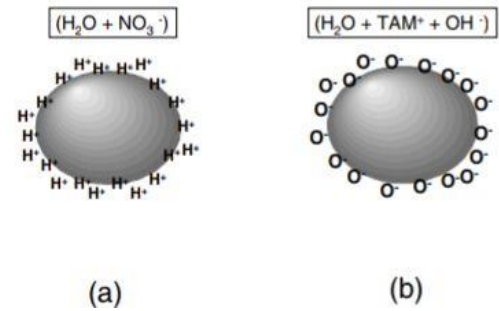
#### 2. Les ferrofluides ioniques

Dans les ferrofluides ioniques, les nanoparticules sont chargées électriquement pour maintenir la stabilité du système colloïdal. Habituellement, le liquide porteur est l'eau et le pH de la solution peut varier d'environ 2 à 12. Les particules magnétiques sont obtenues par une méthode de précipitation chimique, et une réaction acide-alcaline entre les particules et la solution. Cela permet de déprotoner les groupements hydroxyles de surface en groupements hydroxylates ( $\text{Fe-O}^-$ ), en cas d'ajout de base, comme l'hydroxyde de tétrabutylammonium ( $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)^+$ ,  $\text{HO}^-$ ). Donc la surface des particules dans ce cas est chargée négativement. Ou permet la formation des groupements oxonium de surface ( $\text{Fe-OH}_2^+$ ) en acidifiant le milieu, avec par exemple de l'acide nitrique ( $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), et la charge de la surface des particules devient positive [40,41].

Les figures 29&30 ci-dessous représentent la structure de ferrofluides surfactés et ioniques.



**Figure.29.** Stabilisations de ferrofluides en milieu organique.

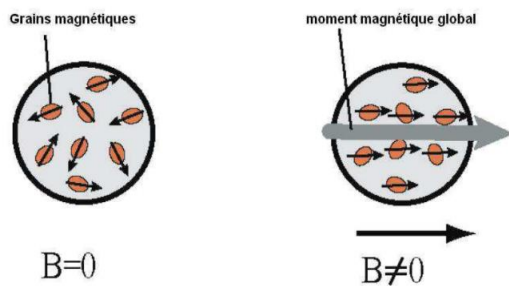


**Figure.30.** Ferrofluides ioniques. (a) : en milieu acide. (b) : en milieu basique.

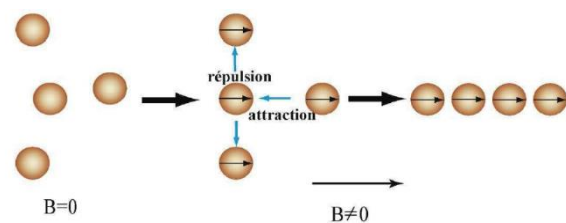
### III.5. Stabilités colloïdales des nanoparticules magnétiques

#### 1- Etat magnétique des particules

Supposons les nanoparticules dans le ferrofluide comme étant dans un état monodomaine. C'est à dire, sous l'action d'un champ magnétique extérieur, tous les spins s'orientent suivant une des directions de facile aimantation, conférant au ferrofluide un moment dipolaire magnétique global. Les interactions dipolaires magnétiques sont attractives dans la direction du champ et sont répulsives perpendiculairement au champ, comme le montre les figures 31 et 32 suivantes :



**Figure.31.** Grains magnétiques répondant à un champ magnétique [42].



**Figure.32.** Auto-organisation des particules sous champ magnétique [42].

#### 2- Les mécanismes de rotation des moments magnétiques des nanoparticules

Il existe deux mécanismes pour décrire la rotation des moments magnétiques dans les ferrofluides : l'agitation thermique et la rotation de Néel.

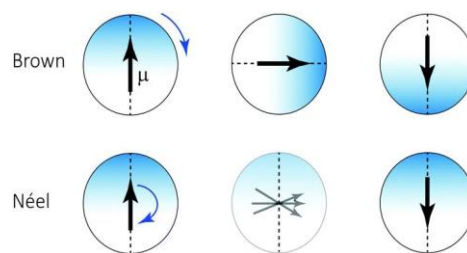
- L'agitation thermique :

Au sein de la dispersion, les nanoparticules présentent un mouvement aléatoire lié à l'agitation thermique, qui est décrite à l'échelle microscopique par le mouvement brownien ou la rotation Debye, c'est la rotation aléatoire des particules avec son moment magnétique  $\mu$  à l'intérieur du support liquide, en raison des collisions moléculaires entre eux (Couples browniens) [41].

- Rotation de Néel :

L'autre mécanisme est la rotation du moment magnétique au sein du noyau de la particule, connu sous le nom de rotation de Néel, qui a montré que les très petites particules magnétiques pouvaient présenter un état magnétique particulier, cela fait appel au phénomène de « Superparamagnétisme »

La figure 33 ci-dessous montre un schéma des mécanismes de relaxation brownienne et de Néel.



**Figure.33.** Schéma des mécanismes de relaxation brownienne et relaxation de Néel

- Le Supermagnétisme :

Le Supermagnétisme est le comportement magnétique des nanoparticules ferromagnétiques ou ferrimagnétiques à un champ magnétique externe, qui dépend principalement de la prévalence et de l'interaction entre les spins électroniques et la température du système.

Le superparamagnétisme se produit dans les nanoparticules qui sont à domaine magnétique unique. L'aimantation de ces spins peut se renverser spontanément l'or de passage d'une direction de facile aimantation à l'autre, sous l'influence de la température. Le temps moyen entre deux renversements est appelé temps de relaxation de Néel [43].

Lorsque le moment magnétique est quasiment libre à tourner, la particule est superparamagnétique. En abaissant la température, on arrive à une température,  $T_B$ , dite température de blocage. Sous  $T_B$ , la particule n'est plus superparamagnétique.

Les hypothèses de la dynamique de rotation des particules superparamagnétiques et leurs moments magnétiques dans les ferrofluides sont donnés comme suit [41] :

- 1) La particule a un axe de symétrie de facile aimantation, un vecteur unitaire qui est noté  $c$ .
- 2) Le moment magnétique  $\mu$  a un module constant, et tourne à l'intérieur de la particule dans un potentiel uni-axial modélisé par  $V = -K (\mu \cdot c)^2$ , où  $K$  est la constante asymétrique.
- 3) Le moment d'inertie des particules est négligeable aux équations du mouvement de rotation, en comparaison avec les termes de couple brownien et la dissipation rotationnelle.

### III.6. Applications

Les ferrofluides peuvent être utilisées dans différents domaines [41]:

#### a) Applications technologiques :

- Étanchéité dynamique : utilisation des ferrofluides dans les arbres rotatifs, dans les disques durs des ordinateurs.
- Dissipation thermique : comme conducteur de chaleur dans le cas des hauts parleurs.
- Amortissement : comme amortisseurs inertiels et visqueux pour les moteurs.

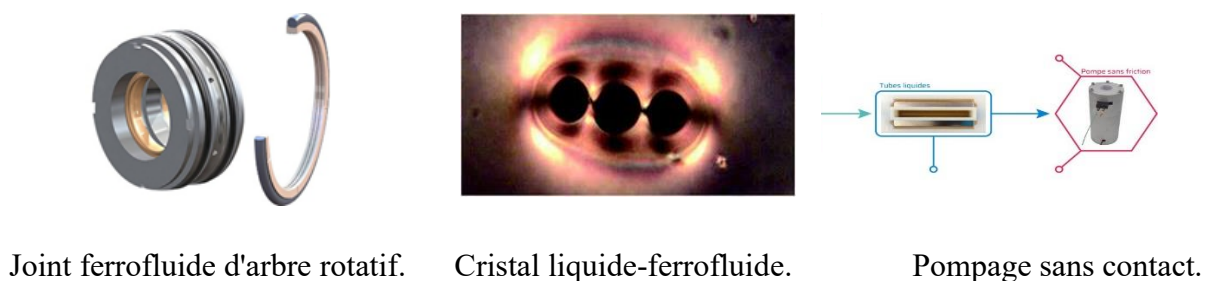
#### b) Recherche de matériaux :

- Utilisation des ferrofluides pour le dopage des cristaux liquides, pour étudier les propriétés élastiques des cristaux liquides, comme le constant élastique de flexion, et l'anisotropie de la susceptibilité diamagnétique.

#### c) Applications biomédicales :

- Ciblage magnétique des médicaments : comme dans le cas de chimiothérapie.
- Hyperthermie : Les ferrofluides permettent de réchauffer une partie localisée d'un corps vivant, sans chauffer le reste du corps, comme dans le cas des tumeurs.
- L'amélioration du contraste pour l'imagerie par résonance magnétique L'IRM.

La figure 34 ci-dessous représente des exemples sur les différentes applications des ferrofluides.



**Figure.34.** Application des ferrofluides.

***CHAPITRE II***  
***Partie Expérimentale***

## CHAPITRE II

### Partie expérimentale

#### I. Introduction

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyse utilisées, on s'est intéressé à l'adsorption du colorant « vert malachite, « VM » à partir d'une solution aqueuse par un biosorbant magnétisé (BM) synthétisé au sein de notre laboratoire « Fruits de Casuarina equisetifolia ». La technique d'extraction utilisée est l'extraction liquide–solide. Le vert malachite en phase aqueuse est ainsi analysé par spectrophotométrie UV/Visible.

Ce travail comporte deux parties :

- La synthèse du biosorbant magnétique et sa caractérisation par point de charge nulle, spectroscopie FTIR et analyse thermogravimétrique ATG.
- L'application du biosorbant magnétique synthétisé dans l'adsorption du colorant. Plusieurs tests d'extractions sont réalisés pour optimiser le procédé d'extraction en fonction des paramètres suivants :

- L'effet du pH du milieu,
- L'effet du temps de contact,
- L'effet de la concentration initiale en colorant,
- L'effet de la masse du biosorbant magnétique,
- L'effet de l'agitation,
- L'effet de la granulométrie,
- L'effet de la force ionique,
- L'effet de la température.

#### II. Matériels utilisés

##### II.1. Verreries

Béchers, erlenmeyers, fioles jaugées, pipettes graduées & propipettes, éprouvettes graduées, tubes à essais, boîtes pétrie, flacons hermétiques, spatules.

##### II.2. Appareillages

Les équipements et instruments utilisés dans cette étude sont cités :

- Un aimant permanent pour la récupération du biosorbant magnétique 0,3 Tesla.
- Une balance analytique électronique de type OHAUS (SÉRIE CARAT).
- Un pH-mètre Adwa (AD1030).

- Un banc vibrant multi-stations (HAIER PLATE-FORME SECOUEUR).
- Un tamis pour analyse granulométrique (ORTO ALRESA)
- Un spectrophotomètre UV-Visible de type (LANGE DR 5000).
- Une plaque chauffante agitatrice équipée d'un thermocouple type (KIKAWERKE TC-2).
- Un spectrophotomètre IRTF (Perkin Elmer Spectrum Two).
- Un appareil d'analyse thermogravimétrique ATG (SDT Q600).

### II.3. Réactifs

Les produits chimiques utilisés dans cette étude expérimentale, pour l'extraction du colorant "VM" sont récapitulés dans le tableau 7 suivant :

**Tableau 7** : Propriétés physico-chimiques et caractéristiques des réactifs utilisés.

Produits	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Degré de pureté	Fournisseur
Vert Malachite	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub>	364,911	99,99%	Emperor
Chlorure de fer(II) tétrahydraté	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	198,81	98,0%	Fisher Scientific
Chlorure de fer(III) hexahydraté	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	270,33	97,0%	Merck
Nitrate de potassium	KNO <sub>3</sub>	101,09	99,0%	Fluka
Hydroxyde de sodium	NaOH	40,0	98,0%	Sigma-Aldrich
Sulfate de sodium	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,04	99,0%	
Méthanol	CH <sub>3</sub> OH	32,04	99,8%	
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	63,01	69,1%	VWR
Chlorure de Potassium	KCl	74,55	99,5%	Riedel-De Haën
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	99,9%	Carlo-Erba
Bicarbonate de sodium	NaHCO <sub>3</sub>	84,00	99,0%	Art-Chimie
Chlorure d'ammonium	NH <sub>4</sub> Cl	53,49	99,998%	Aldrich-Chemie
Carbonate de sodium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105,98	99,95%	WIND SOR LAB LIM

### III. Synthèse du biosorbant magnétique

Le biosorbant naturel utilisé « Fruits de Casuarina equisetifolia » dans cette étude a été récolté de la région de Honaine. Les fruits recueillis de cette plante ont été lavés à l'eau distillée, séchés puis broyés en une fine poudre pour enfin être stockés dans un flacon hermétique pour usage ultérieur. Le procédé de magnétisation se fait en deux étapes :

#### -Synthèse du ferrofluide :

Les nanoparticules magnétique Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sont synthétisés par co-précipitation de sels : ferreux (Fe<sup>2+</sup>) et ferrique (Fe<sup>3+</sup>) en présence d'hydroxyde de sodium (NaOH).

❖ Dissoudre 18 g de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $n_1=0,09$  mol) avec 48,7 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n_2=0,18$  mol) dans 100 mL d'eau distillée sous azote. Le rapport  $n_2/n_1$  doit être égal à 2.

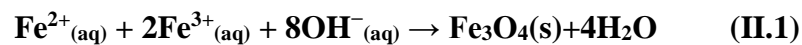
❖ Après dissolution complète du mélange à température ambiante, 100 ml d'hydroxyde de sodium (2M) sont ajoutés goutte à goutte au mélange réactionnel sous agitation mécanique de 300 tours/minute.

❖ Le précipité noir en solution obtenu dès l'ajout des premières gouttes de la base nous confirme la formation de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

❖ Recueillir les nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à l'aide d'un aimant permanent et les rincer soigneusement 4 fois avec un mélange « eau distillée/éthanol » pour éliminer toute impureté inerte ou non réactive.

❖ Enfin, re-disperser les nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans de l'eau distillée sous sonication de 5 minutes, afin d'obtenir une suspension de *ferrofluide magnétique à base d'oxyde de fer*.

La réaction de synthèse est la suivante :

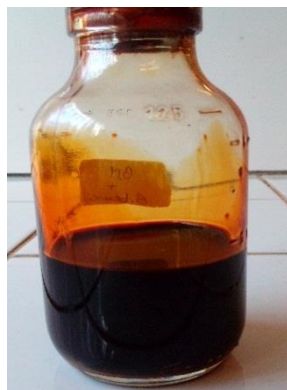


#### -Synthèse du biosorbant magnétique :

Le biosorbant magnétiquement réactif a été préparé en introduisant 2g de biosorbant naturel (couleur verte), dans 80 ml de méthanol. Ce mélange a été soumis à une agitation manuelle. Ensuite, 6 g de ferrofluide ont été ajoutés au mélange afin de permettre la fixation des oxydes de fer sur le biosorbant naturel. La suspension résultante a été portée sous agitation mécanique de 250 tpm, à température ambiante, pendant 1 heure. Enfin, le mélange récupéré est récolté sur une boîte pétrie et laissé à l'air libre pendant 24 heures, afin de permettre l'évaporation totale du méthanol [44].

Le biosorbant modifié magnétiquement est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau distillé. L'eau de lavage claire et limpide est éliminée en appliquant le processus de séparation magnétique par l'aimant. Enfin, il a été séché dans un étuve à 50°C pendant 48 heures. Le biosorbant magnétique de couleur noire ainsi préparé est noté BM.

Les figures ci-dessous représentent le biosorbant naturel, le ferrofluide et le biosorbant modifié.



**Figure.35.** Biosorbant naturel

**Figure.36.** Ferrofluide

**Figure.37.** Biosorbant magnétique

#### IV. Caractérisation du biosorbant magnétique

##### IV.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, c'est un excellent moyen de détection des composés organiques. Elle est basée sur l'analyse fonctionnelle, qui correspond à des transitions d'énergie vibrationnelle et rotationnelle des liaisons moléculaires. Le spectre infrarouge montre les différentes fréquences de la lumière, qui ont été absorbées par les molécules de l'échantillon et par conséquent les vibrations excitées lors de cette transition de lumière IR.

Les modes vibrationnels sont de deux types :

- La vibration d'élongation ( $\gamma$ ), elle est liée à la variation de la distance interatomique.
- La vibration de déformation ( $\delta$ ), c'est la variation d'un angle de valence entre deux liaisons adjacentes.

##### IV.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse thermique, qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température donnée. L'ATG est très importante dans l'étude du phénomène d'adsorption, puisqu'elle permet d'étudier la stabilité thermique du biosorbant en mesurant les propriétés thermiques, tels que la température de dégradation, la quantité en composés organiques et inorganiques, l'humidité absorbée, ainsi que le point de décomposition du biosorbant.

### IV.3. Point de charge zéro

Le  $pH_{PZC}$  a été obtenu en utilisant la méthode électrochimique par addition d'un sel, qui se fait suivant le protocole : dans une série d'erlenmeyers de 50 ml, 0,01 g de biosorbant magnétique est ajouté à 10 mL de solution de  $KNO_3$  (0,1 M). Le pH initial des solutions noté  $pH_i$  a été ajusté dans l'intervalle [1-8], en utilisant des solutions diluées de  $HNO_3$  (0,5 M) et de  $NaOH$  (0,5M). Après 24 heures d'agitation moyenne des suspensions à température ambiante, le pH final du surnageant est déterminé et noté  $pH_f$ . La courbe de l'équation  $\Delta pH = f(pH_i)$  est tracée, avec  $\Delta pH = pH_f - pH_i$ . Le point de charge zéro (PZC) est ainsi obtenu à partir de l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses.

## V. Méthode instrumentale d'analyse : Spectrophotométrie UV-VISIBLE

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique d'analyse, qui se base sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée, en fonction de la variation de la concentration de l'élément.

L'absorbance uv-visible suit la loi de Beer-Lambert, qui donne la relation entre l'absorbance A, la longueur d'onde, la concentration en quantité de matière C et la largeur de la solution traversée, dans la relation suivante.

$$D_o = \log(I_0/I) = A = \epsilon \times C \times L \quad (II.2)$$

Où :

DO : densité optique.

I et  $I_0$  : intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  à l'entrée et à la sortie de la cellule de référence.

A= Absorbance

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire ( $mol^{-1}.L.cm^{-1}$ )

l : épaisseur de la cellule optique (cm).

C = concentration de l'élément recherché (mg/l ou mole/l).

## VI. Procédure d'adsorption

### VI.1. Préparation de la solution aqueuse du colorant "Vert Malachite "

La solution mère de VM avec une concentration 5 mg/l, a été préparée en dissolvant dans l'eau distillée, m= 0,0025 g du colorant dans une fiole jaugée de 500 mL.

La figure 38 ci-dessous représente la solution du colorant du Vert Malachite.



**Figure.38.** Solution du colorant Vert Malachite.

### VI.2. Extraction du VM par le BM

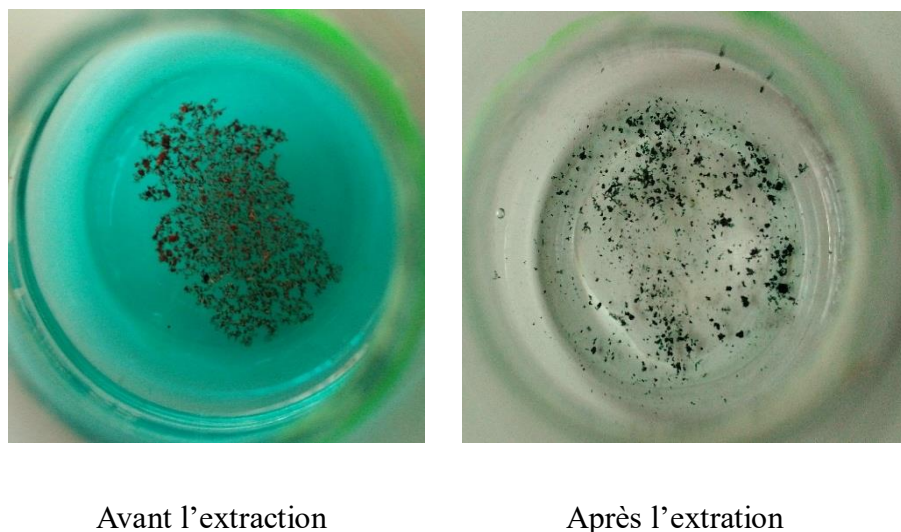
L'extraction liquide-solide du vert malachite est réalisée en mélangeant une masse,  $m=0,01$  g du biosorbant magnétique avec un volume,  $V=10,0$  ml d'une solution de 5 ppm de vert de malachite dans un erlenmeyer de 50 ml. Le mélange est soumis à une agitation mécanique pendant une durée déterminée. Après l'extraction, la phase aqueuse est séparée de la phase solide en utilisant l'aimant, et la concentration du colorant non fixé est ainsi déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde spécifique de  $\lambda=617$ nm.

La figure 39 ci-dessous représente un organigramme de l'extraction liquide solide du vert malachite par le biosorbant magnétique.



**Figure.39.** Organigramme représentant l'extraction Liquide -Solide du vert malachite par le biosorbant magnétique.

La figure 40 ci-dessous représente la solution du colorant Vert Malachite avant et après extraction.



**Figure.40.** La solution du colorant Vert Malachite avant et après l'extraction.

## VII. Etude paramétrique

### VII.1. Effet de pH du milieu

Le pH de la solution est un facteur important dans le processus d'adsorption, car il influe sur la charge de la surface de l'adsorbant par le changement de degré de dissociation des groupes fonctionnels (sites actifs), comme il peut aussi influencer sur le degré d'ionisation de l'adsorbat.

Afin d'étudier l'influence du pH sur l'adsorption du VM par le biosorbant magnétique, une masse  $m=0,01\text{g}$  de BM, a été introduite dans un volume  $V=10\text{ mL}$  de la solution colorée (VM) avec une concentration initiale de  $5\text{ mg/L}$ .

L'adsorption a été réalisée à différents pH allant de 2 jusqu'à 7. Le pH des suspensions a été ajusté, en utilisant des solutions de  $\text{HNO}_3$  ( $0,5\text{M}$ ) et de  $\text{NaOH}$  ( $0,5\text{M}$ ). Le mélange est soumis à une agitation mécanique, pendant le temps d'équilibre. Après extraction, la concentration du surnageant est analysé par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde spécifique  $\lambda=617\text{ nm}$ . Le rendement d'extraction ( $R, \%$ ) et la capacité d'adsorption ( $q, \text{mg/g}$ ) sont calculés pour chaque pH. On pourra ainsi tracer la courbe du rendement/capacité d'adsorption en fonction du pH initial de la solution.

## VII.2. Effet du temps de contact

La cinétique d'adsorption consiste à suivre la diminution de la concentration de l'adsorbant dans la solution en fonction du temps de contact.

La cinétique d'adsorption a été réalisée en introduisant une masse  $m=0,01\text{g}$  de BM dans des erlenmeyers de 50 mL, avec 10 mL d'une solution colorée de VM à la concentration initiale de 5 mg/L, à pH optimal. Ensuite, le mélange est soumis à une agitation mécanique, pendant des périodes variant de 2 à 180 min à une température ambiante. Les échantillons ont été séparés en utilisant l'aimant et la phase aqueuse a été ensuite analysée par le spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde  $\lambda=617\text{ nm}$ . Le rendement d'extraction (R, %) et la capacité d'adsorption (q, mg/g) sont calculés pour chaque temps. On pourra ainsi tracer la courbe du rendement/capacité d'adsorption en fonction du temps.

## VII.3. L'effet de la concentration initiale en colorant

Dans l'étude de l'effet de la concentration initiale du colorant via le biosorbant magnétique, un volume (10 mL) d'une solution de VM aux concentrations variées (0,5 ,1, 2, 3, 5 et 6 mg/L), et à pH optimal, est mis en contact avec  $m=0,01\text{g}$  de BM, sous une vitesse d'agitation mécanique, pendant le temps d'équilibre. Une fois extraction terminée, les échantillons sont prélevés pour chaque solution et analysés par UV-Visible à  $\lambda=617\text{ nm}$ . Le rendement d'extraction (R, %) et la capacité d'adsorption (q, mg/g) sont calculés pour chaque concentration initiale en VM. On pourra ainsi tracer la courbe du rendement/capacité d'adsorption en fonction de  $[\text{VM}]_i$ .

## VII.4. L'effet de la masse du biosorbant magnétique

L'effet de la masse du biosorbant a été étudié en utilisant différentes masses de particules de BM allant de 0,005g à 0,02 g, qui ont été pesées et placées dans des erlenmeyers contenant 10 mL de solutions ayant la même concentration initiale du colorant VM (5 mg/L) et à pH optimal. La suspension a été mise sous agitation mécanique durant le temps d'équilibre. Le surnageant est dosé ensuite à la longueur d'onde  $\lambda=617\text{ nm}$ . Le rendement d'extraction (R, %) et la capacité d'adsorption (q, mg/g) sont calculés pour chaque masse. On pourra ainsi tracer la courbe du rendement/capacité d'adsorption en fonction de la masse du biosorbant magnétique.

## VII.5. L'effet de l'agitation

L'agitation est un paramètre classique dans l'étude de phénomènes d'adsorption, elle affecte la distribution du soluté dans la solution, et influe sur la formation du film limite externe de l'adsorbant.

Plusieurs erlenmeyers ont été préparés, en introduisant une quantité de biosorbant magnétique  $m=0,01$  g, avec 10 mL de solution colorée de VM à pH optimal, chaque mélange est soumis à une vitesse d'agitation appropriée (100, 150, 200, 250, et 300 tpm), pendant le temps d'équilibre. Ensuite les deux phases ont été séparés et la phase aqueuse a été analysé par l'UV-visible à la longueur d'onde  $\lambda=617$  nm. Le rendement d'extraction (R, %) et la capacité d'adsorption (q, mg/g) sont calculés pour chaque agitation. On pourra ainsi tracer la courbe du rendement/capacité d'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation.

#### VII.6. L'effet de la granulométrie

Dans des erlenmeyers on met 10 mL de solution colorée de VM (5 mg/L) à pH optimal, à laquelle, on ajoute  $m=0,01$  g de biosorbant magnétique avec différentes tailles de particules : 0,20, 0,25, 0,40 et 0,63 mm. Les mélanges sont agités pendant le temps d'équilibre. Ensuite, des prélèvements sont effectués et analysés par UV-Visible à la longueur d'onde  $\lambda=617$  nm. Le rendement d'extraction (R, %) et la capacité d'adsorption (q, mg/g) sont calculés pour chaque taille de particules. On pourra ainsi tracer la courbe du rendement de l'extraction en fonction de la granulométrie.

#### VII.7. L'effet de la force ionique

L'effet de la force ionique est important pour vérifier l'existence de l'interaction hydrophobe-hydrophobe, qui se manifeste comme des forces d'attraction entre les groupes apolaires de l'adsorbant et le groupe apolaire du colorant.

Plusieurs sels ont été examinés, afin d'étudier l'effet de sel sur l'adsorption du VM par le BM. Dans chaque erlenmeyer de 50 mL, on introduit 10 mL de solution aqueuse de VM de concentration (5 mg/L) à pH optimal avec la masse de BM,  $m=0,01$  g. Différentes quantités de sels sont ajoutées aux mélanges : NaCl, KCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , puis soumis à une agitation mécanique, pendant le temps d'équilibre nécessaire. Ensuite, la concentration du colorant non fixé est déterminée par UV-Visible à la longueur d'onde  $\lambda=617$  nm. Le rendement d'extraction (R, %) et la capacité d'adsorption (q, mg/g) sont calculés pour chaque sel. On pourra ainsi tracer l'histogramme du rendement d'extraction en fonction de la force ionique.

#### VII.8. L'effet de température

La température est un paramètre très important pour la thermodynamique de l'adsorption, car elle permet de déterminer le caractère exothermique ou endothermique du phénomène mis en jeu, suivant les couples adsorbat-adsorbant considérés.

L'effet de la température sur la fixation de colorant VM sur le biosorbant magnétique, a été étudié à quatre températures : 20, 30, 40 et 50°C. Les échantillons sont préparés en dispersant une quantité  $m=0,01$  g de BM dans 10 mL de solution de colorant du VM à pH optimal. Le tout est ensuite placé dans un bain-marie thermostaté pour préserver la température désirée. L'extraction est soumise sous agitation durant le temps d'équilibre, et le surnageant est analysé au spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde  $\lambda=617$  nm. Le rendement d'extraction (R, %) et la capacité d'adsorption (q, mg/g) sont calculés pour chaque température. On pourra ainsi tracer la courbe qui représente le rendement/capacité d'adsorption en fonction de la température.

# ***CHAPITRE III***

## ***Partie Résultats & Discussions***

## Chapitre III

### Résultats & Discussions

Le sujet abordé dans ce présent mémoire consiste à optimiser quelques conditions opératoires dans le processus d'extraction du colorant « vert malachite ». Le travail expérimental comporte deux parties :

- ✓ Synthèse du biosorbant magnétique suivie de sa caractérisation,
- ✓ Application du biosorbant synthétisé dans l'adsorption du colorant vert malachite en optimisant des conditions opératoires.

#### I. Caractérisation du biosorbant magnétique

L'identification et la caractérisation de cet adsorbant est réalisée par :

- ✓ La comparaison entre les deux spectres dans l'infrarouge du biosorbant naturel « Fruits de Casuarina equisetifolia » et le biosorbant magnétique synthétisé,
- ✓ La comparaison entre les comportements du biosorbant naturel et magnétique en fonction d'un chauffage sous un courant d'azote (ATG),
- ✓ La détermination du point de charge zéro (PZC) en traçant la courbe de l'équation :  $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ , avec  $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$ .

#### I.1. La spectroscopie infrarouge

La technique FTIR est un outil important pour identifier les groupes fonctionnels à la surface d'un adsorbant. Le spectre du biosorbant naturel est représenté dans la figure 41 suivante :

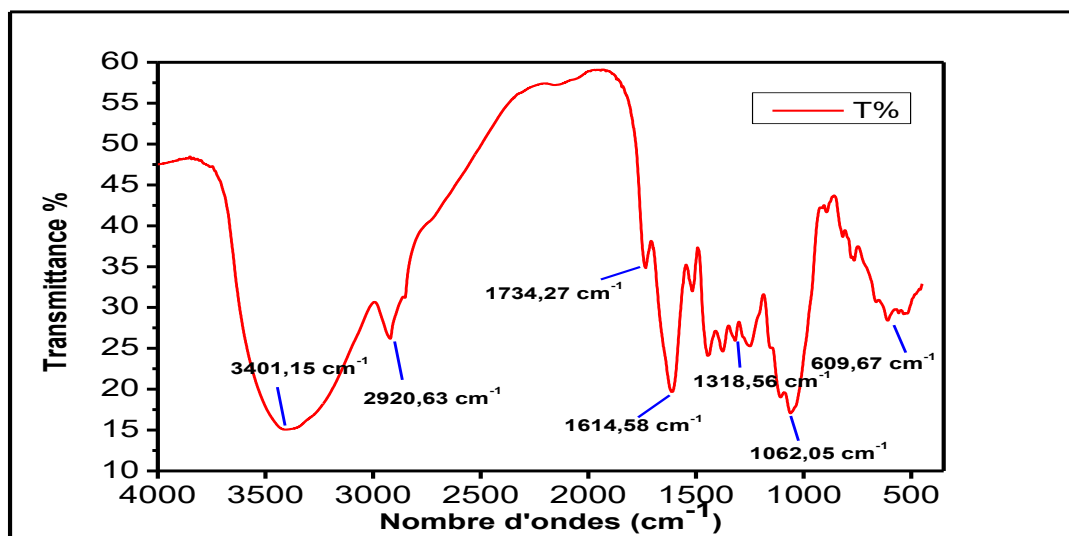
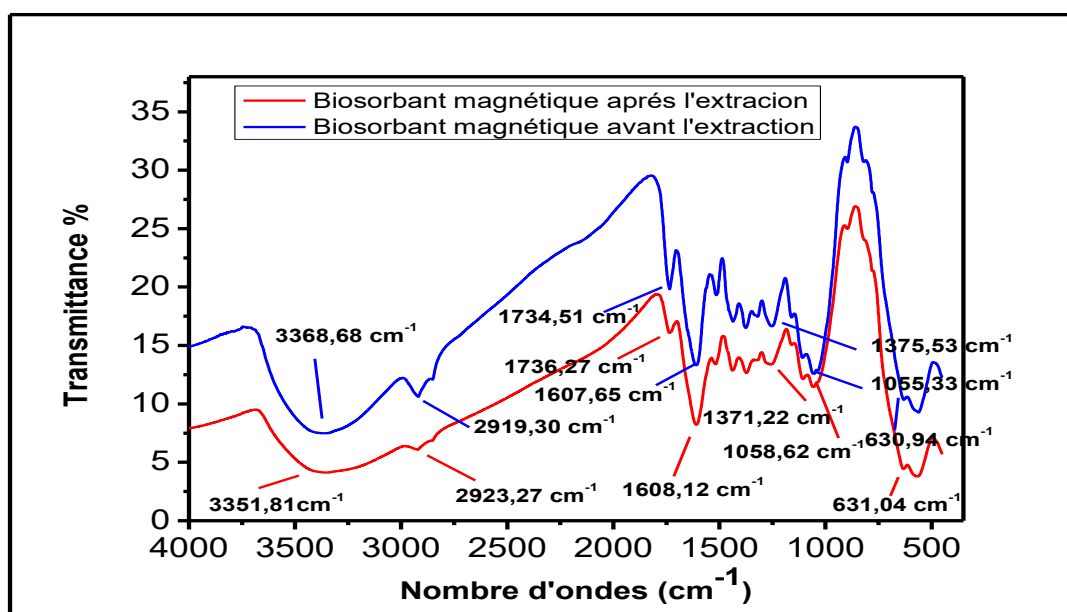


Figure.41. Spectre IRTF du biosorbant naturel.

Le spectre montre que le biosorbant naturel présente une forte et large bande indiquant la présence des groupements alcool O – H et amine N – H situés à  $3401,15 \text{ cm}^{-1}$ .

Les autres bandes d'élongations sont celles des groupements méthyle et méthylène correspondant à la liaison C-H situés à  $2920,63 \text{ cm}^{-1}$  et de la vibration d'étirement C=O probable dans les esters situés à  $1734,27 \text{ cm}^{-1}$ . Tandis que pour les protéines, des liaisons apparentées de l'amide I (étirement C = O) et de l'amide II (combinaison de flexion N – H et d'étirement C – N) sont observés à  $1614,58 \text{ cm}^{-1}$ . Il y a aussi les bandes de déformation qui sont affectées à la flexion des vibrations d'étirement C–H et C–N, et qui sont observées à  $1318,56 \text{ cm}^{-1}$ . Le pic à  $1062,05 \text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations d'étirement C–O ou C–N des alcools primaires ou des amines présentes dans le biosorbant naturel.

La figure 42 ci-dessous évoque le spectre du biosorbant magnétique avant et après extraction du colorant VM :



**Figure.42.** Spectre IR du biosorbant magnétique avant et après l'extraction du VM.

Dans le spectre de biosorbant magnétique, on remarque une forte diminution de l'intensité de toutes les bandes d'absorption des différentes fonctions : C-H, C=O, N-H, C-N, O-H, C-O, par rapport au spectre du biosorbant naturel, en particulier le spectre situé à  $3401,15 \text{ cm}^{-1}$ .

Une bande observée à  $630,94 \text{ cm}^{-1}$  dans le BM a été attribuée au couplage vibrationnel Fe – O, confirmant la présence du composant Fe.

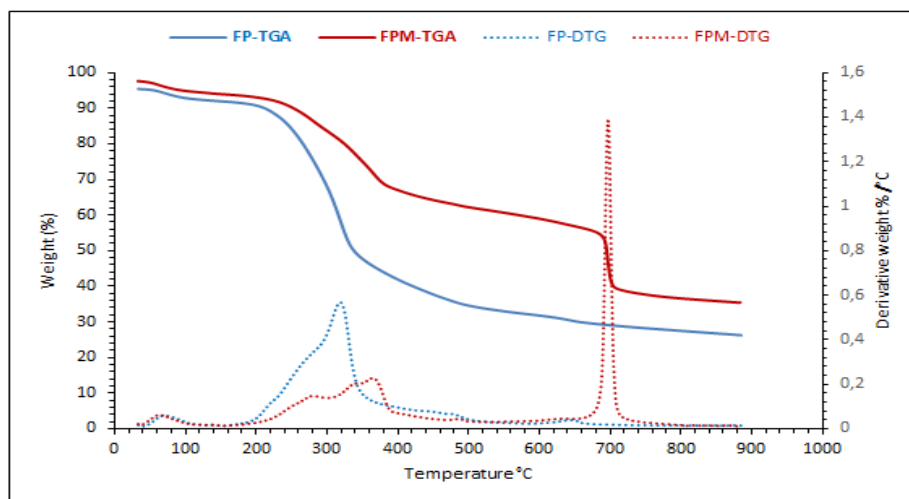
Le spectre du biosorbant magnétique après traitement par le colorant VM suggère que divers groupes fonctionnels détectés à la surface sont impliqués dans l'adsorption. Une bande similaire a été observée à  $3368,68 \text{ cm}^{-1}$  (O–H/N–H), cette bande a été décalée à  $3351,81 \text{ cm}^{-1}$  lorsque

le colorant VM a été adsorbé. Cela peut indiquer une liaison hydrogène entre le colorant VM et les groupements OH du BM [45].

Les pics des groupements fonctionnels de l'acide, l'amine, l'alcool, observés à  $2919,30\text{ cm}^{-1}$  (C-H),  $1607,65\text{ cm}^{-1}$  (N - H / C - N) et  $1055,33\text{ cm}^{-1}$  (C - O / C - N) ont été considérablement modifiés. Les déplacements de ces bandes peuvent indiquer la possibilité d'une interaction de BM avec les molécules de colorant VM via ces groupes fonctionnels.

## I.2. L'analyse thermogravimétrique ATG

Les spectres ATG sont réalisés pour les deux composés les plus importants, le biosorbant brute et le biosorbant magnétique synthétisé à leur état naturel et sans ajout d'additifs. Les courbes thermogravimétriques sont données superposées dans la figure 43 suivante :



**Figure.43.** Superposition spectrale ATG des biosorbants naturel et magnétique.

Lors de la détermination de la dérivée première DTG de la courbe ATG à partir de la figure 43, différents processus de décomposition sont identifiés pour le biosorbant naturel et magnétique :

- Pour le spectre du biosorbant naturel : trois paliers de températures : 40-220°C, 220-340 °C et 340-900 °C sont observés qui coïncident avec deux pics exothermiques à 60 °C et 320 °C.
- Pour le spectre du biosorbant magnétique : quatre paliers de températures : 40-220°C, 220-380°C, 380-690°C et 690-900°C qui coïncident avec trois pics exothermiques à 60°C ,370°C et 700°C.

L'analyse ATG et DTG du biosorbant naturel et magnétique a montré qu'avec une augmentation de la température jusqu'à 220°C, la masse du biosorbant naturel et magnétique

diminuait lentement principalement en raison de l'évaporation de l'eau dans les deux biosorbants, cela pourrait également être lié à la molécule d'eau physiquement et chimiquement absorbée.

En augmentant encore la température jusqu'à 340°C pour le biosorbant naturel, et 380°C pour le biosorbant magnétique, la masse du biosorbant naturel diminue plus rapidement que celle du biosorbant magnétique, cette diminution peut être attribuée à l'oxydation des composés organiques présents dans les deux types de biosorbants.

Lorsque la température dépasse 340°C, la diminution de la masse du biosorbant naturel est relativement moins prononcée. Cependant, le poids du biosorbant magnétique diminue fortement lorsque la température atteint 700°C, indiquant la décomposition du composé de fer. La perte de poids approximative de 22% est attribuée à la dégradation du biosorbant magnétique.

A des températures plus élevées, la masse continue légèrement à diminuer, cela pourrait être dû à une dégradation supplémentaire du biosorbant.

### I.3. Point de charge zéro

La détermination du pHPzc d'un adsorbant est très importante pour les études d'adsorption. Il s'agit de la valeur de pH à laquelle les charges électriques positives et négatives présentes à la surface de l'adsorbant sont à l'équilibre. Ces charges résultent de l'adsorption de  $H_3O^+$  et  $OH^-$  [46]. En dessous du pHPzc, la surface de l'adsorbant est chargée positivement, tandis qu'à des pH plus élevés que le pHPzc, la surface est alors chargée négativement [47]. Selon les résultats de la figure 44 représentée ci-dessous, la valeur pHPzc=4,8 est considéré comme le point de charge nulle de notre biosorbant magnétique.

Sachant que notre colorant VM est un colorant cationique [48], la charge du biosorbant magnétique devrait être négative pour l'accomplissement de l'adsorption.

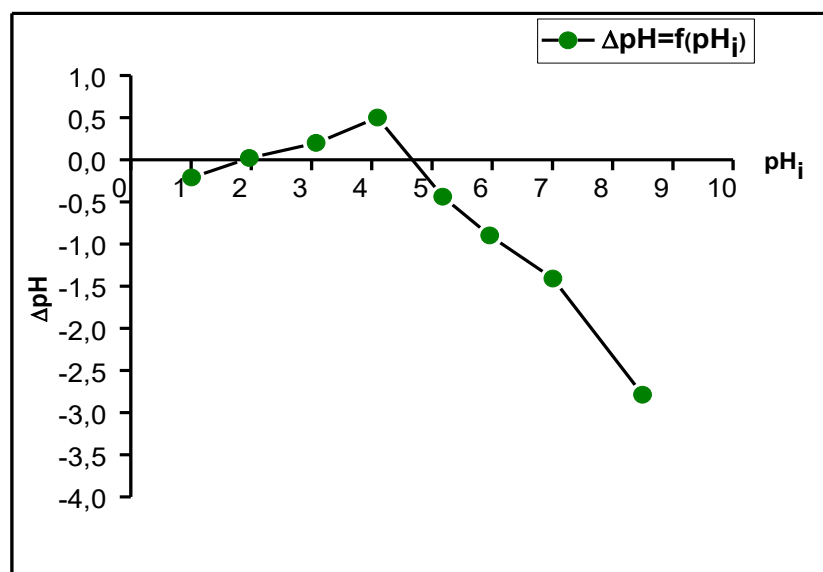


Figure.44. pH de point de charge nulle du biosorbant magnétique.

## II. Application à l'adsorption

### II.1. Introduction

Dans cette deuxième partie de notre travail, l'efficacité du biosorbant magnétique dans l'adsorption du vert malachite à partir de solutions diluées est étudiée. Le suivi de la concentration du VM en phase aqueuse avant et après extraction est réalisé par spectrophotométrie UV/Visible.

### II.2. Courbe d'étalonnage

Afin de réaliser la courbe d'étalonnage du vert malachite, l'analyse des solutions de colorant est effectuée par spectrophotomètre UV-Visible. Suivant la loi de Beer-Lambert, la variation de l'absorbance en fonction de la concentration initiale des solutions aqueuses de VM est tracée. L'absorbance est mesurée à la longueur d'onde spécifique du colorant utilisé  $\lambda=617$  nm.

Une solution mère de concentration (5 mg/l) est préparée, à partir de laquelle, par dilution successive, une série de solutions de concentrations connues comprises entre 0,5 et 6 mg/l sont obtenues. La concentration de chaque dilution est déterminée par la relation suivante :

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (\text{III.1})$$

Où :  $C_1$  = concentration de la solution mère,

$V_1$  = volume de la solution mère à prélever pour la dilution,

$C_2$  = concentration de la solution fille pour chaque dilution,

$V_2$  = volume de la solution fille.

La courbe d'étalonnage représentée dans la figure 45 sera utilisée pour déterminer la concentration inconnue d'une solution de colorant VM après extraction.

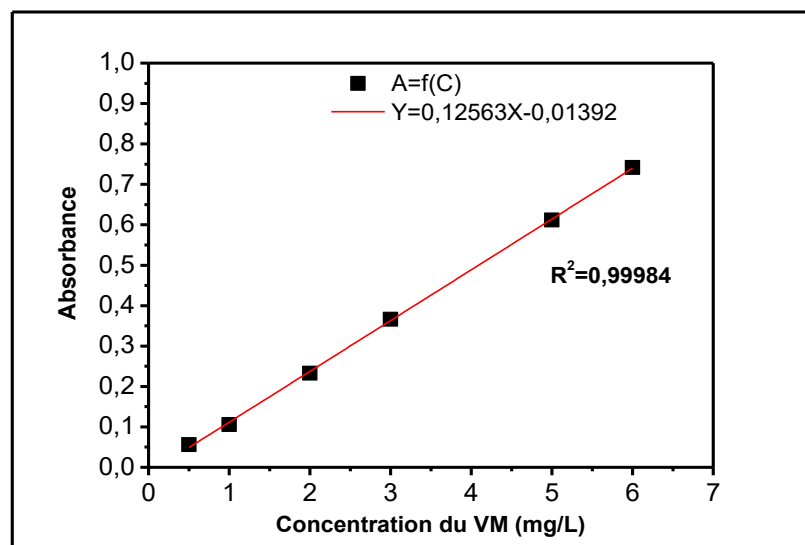


Figure.45. Evolution de l'absorbance des solutions du colorant VM.

Les résultats montrent que le graphique est une droite linéaire avec un excellent coefficient de corrélation  $R^2=0,9998$ . L'équation de régression linéaire résultante est la suivante :

$$\text{Absorbance, \%} = 0,1256 \times [VM] - 0,0139 \quad (\text{III. 2})$$

A partir de cette équation, on peut obtenir la relation qui donne la concentration en fonction de l'absorbance. Cette relation sera utilisée dans la suite de notre travail pour déterminer la concentration en colorant pour n'importe quelle absorbance.

$$[VM] = \frac{\text{Absorbance (\%)} + 0,0139}{0,1256} \quad , \text{mg/L} \quad (\text{III. 3})$$

### II.3. Extraction du vert malachite par le biosorbant magnétique :

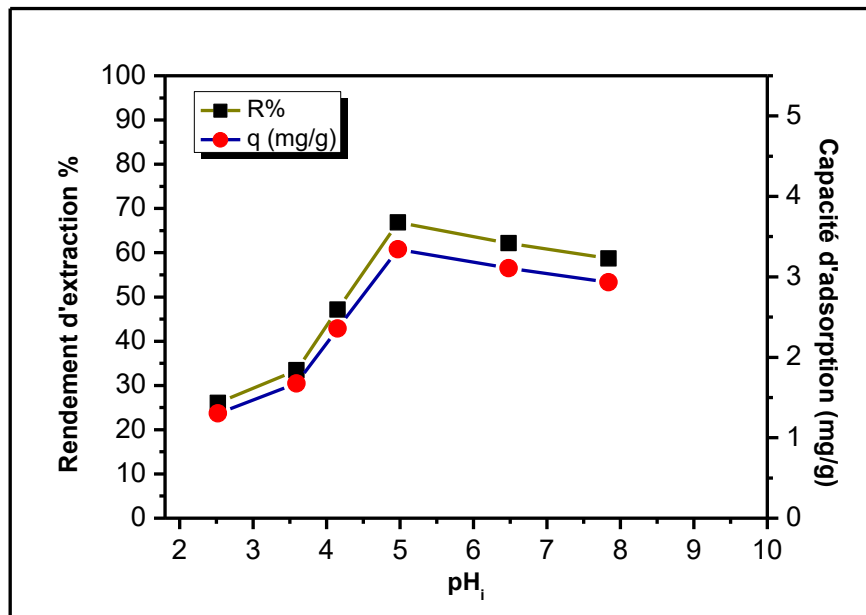
L'extraction du VM par une extraction liquide – solide. L'extractant est le biosorbant magnétique synthétisé au sein du laboratoire. Le contact des deux phases s'est fait dans des erlenmeyers de 50 mL sous agitation mécanique. Après agitation, la séparation par aimant permet de récupérer le surnageant. Afin d'optimiser les conditions d'extraction du colorant, l'effet de plusieurs facteurs expérimentaux est étudié. Les facteurs considérés dans ce travail sont : L'effet du pH initial de la solution aqueuse, l'effet de la durée d'agitation, l'effet de la concentration initiale en colorant, l'effet de la masse de l'adsorbant, l'effet de la vitesse d'agitation, l'effet de la granulométrie de l'adsorbant, l'effet de la force ionique ainsi que l'effet de la température.

L'évolution de l'extraction est quantifiée par le calcul du rendement de l'extraction et la capacité d'adsorption en utilisant les formules I.1 & I.2.

#### a. L'effet de pH du milieu

Le pH initial de la solution aqueuse est l'un des paramètres les plus importants dans l'étude du processus d'adsorption, du fait qu'il influence sur la structure et l'état ionique de l'analyte en solution, ainsi que sur la charge de surface de l'adsorbant et sa fonctionnalité.

La figure 46 ci-dessous représente l'effet du pH initial de la solution sur la quantité adsorbée du VM par le biosorbant magnétique.



**Figure.46.** Influence du pH sur l'adsorption du VM,  $[VM]_0 = 5\text{mg/L}$ ,  $m_{BM} = 0,01\text{ g}$ ,  $V = 10\text{mL}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $t = 60\text{ min}$ ,  $\phi = 250\text{ tr/min}$ .

Dans l'intervalle de pH [2,5-5,0], on remarque que le rendement d'extraction de VM augmente considérablement en augmentant le pH de la solution, les meilleurs taux d'extraction sont obtenus à  $\text{pH} = 5,0$ . Au-delà de ce pH [5,0-8,0], le pourcentage d'extraction diminue légèrement.

Afin d'expliquer l'effet du pH sur le processus d'adsorption, le point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) du BM a été déterminé à  $4,8 \pm 0,1$  par la méthode d'addition de sel.

Donc, on peut conclure que :

➤ En milieu très acide,  $\text{pH} = 2,5$  ( $\text{pH} \leq \text{pH}_{\text{pzc}}$ ), la quantité du colorant VM adsorbée s'avère faible en raison d'une part à la charge positive portée à la surface du biosorbant magnétique, ce qui entraînera des interactions répulsives significatives contre les espèces colorantes du VM, qui sont chargées positivement. Et d'autre part, au fait que le vert malachite est considéré comme un colorant basique. C'est à dire, en milieux aqueux, il produit des cations ( $\text{C}^+$ ) et réduit les ions ( $\text{CH}^+$ ). Ce colorant basique deviendra protoné en milieu acide et la densité de charge positive sera davantage localisée, ce qui entraînera une adsorption plus faible [49].

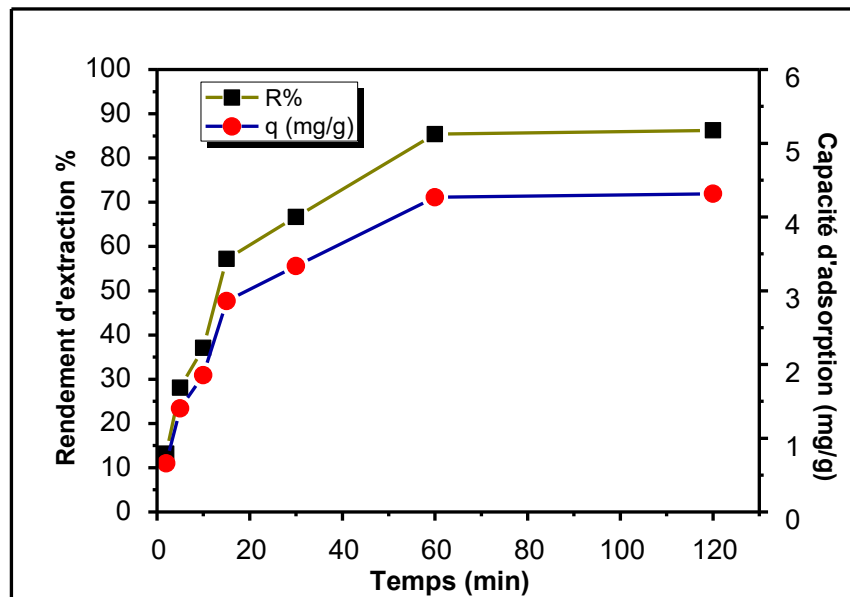
➤ A  $\text{pH} = 5,0$  ( $\text{pH} \geq \text{pH}_{\text{pzc}}$ ), le meilleur taux d'extraction 66,86 % est obtenu. Ceci peut être expliqué du fait que la surface du biosorbant imprégné par les particules  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  acquiert des charges négatives. Ce qui attribue une disponibilité des sites de liaison des groupements fonctionnels actifs du BM, qui sont chargés négativement avec une configuration appropriée, favorisant une attraction électrostatique plus forte avec les groupements fonctionnels positives du colorant cationique VM.

➤ A des  $\text{pH} > 5$ , le rendement d'extraction diminue légèrement, cela peut être attribué à la saturation des sites actifs portés à la surface du biosorbant magnétique ou d'un éventuel relargage réduisant ainsi la liaison colorant-adsorbant.

### b. L'effet du temps de contact

Il est important d'évaluer l'effet du temps de contact, car les résultats d'une telle expérience fournissent des informations de base sur la rapidité avec laquelle le processus d'adsorption atteint l'équilibre.

Dans la présente étude, le pourcentage d'élimination du colorant VM en fonction du temps a été étudié dans l'intervalle (5 à 120 min), avec une concentration initiale de colorant de 5 mg/L et une dose de 0,01 g du BM. Cela est représentée dans la figure 47 suivante :



**Figure.47.** Cinétique d'adsorption de VM par le BM,  $[\text{VM}]_0 = 5\text{mg/L}$ ,  $m_{\text{BM}} = 0,01\text{ g}$ ,  $V = 10\text{mL}$ ,  $\text{pH}_i = 5,0$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 250\text{ tr/min}$ .

De la figure 47, on remarque que la courbe de la cinétique peut être divisée en trois paliers :

❖ Le 1<sup>er</sup> palier, de  $t = 2$  à  $t = 15$  mn, la vitesse de l'extraction est très rapide (le rendement d'extraction passe de 13,14 à 57,16%, et la capacité d'adsorption passe de 0,66 à 2,86 mg/g). Cela peut être expliqué d'une part à la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs sur la surface du BM pour l'adsorption du colorant VM dans la solution, et d'autre part à la présence d'une phase aqueuse très riche en molécules de colorant. Par conséquent, on aura une occupation très rapide des sites du biosorbant magnétique par les molécules du colorant VM.

❖ Le 2<sup>ème</sup> palier, de  $t = 15$  à  $t = 60$  mn, la vitesse d'extraction diminue légèrement (le rendement d'extraction augmente doucement de 57,16 à 85,37%, et la capacité d'adsorption

passé de 2,86 à 4,27 mg/g). Ce comportement peut être expliqué par le fait que le processus d'adsorption devient lent, à cause de la saturation progressive des sites actifs du BM par les molécules de VM.

❖ Le 3<sup>ème</sup> palier,  $t \geq 60$  mn, la vitesse d'extraction diminue jusqu'à s'annuler et l'équilibre est atteint. Ce comportement peut être expliqué par : La saturation complète des sites actifs du BM par les molécules du VM, il y a une égalité entre le nombre de moles des molécules du colorant qui passe de la phase aqueuse vers la phase solide (extraction) avec le nombre de moles du colorant dissous (dissolution).

De la courbe, on peut conclure que 60 minutes d'agitation est le temps suffisant et optimal pour atteindre l'équilibre d'adsorption avec un rendement  $R=85,37\%$  et une capacité d'adsorption  $q = 4,27$  mg/g.

## b.1. Etude cinétique

### b.1.1. Modèle de pseudo premier ordre

Les modèles cinétiques permettent de savoir le type de relation qui existe entre l'adsorbant et l'adsorbé et la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant, lorsque l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbât en phase liquide et l'adsorbât fixé sur le solide est atteint. Les modèles de diffusion pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, intraparticulaire et modèle d'Elovich ont été utilisés pour étudier le mécanisme de la cinétique d'adsorption de VM par le BM par l'ajustement des données expérimentales.

Le modèle du pseudo 1<sup>er</sup> ordre est exprimé généralement par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{III. 4})$$

L'équation linéaire est donnée comme suit :

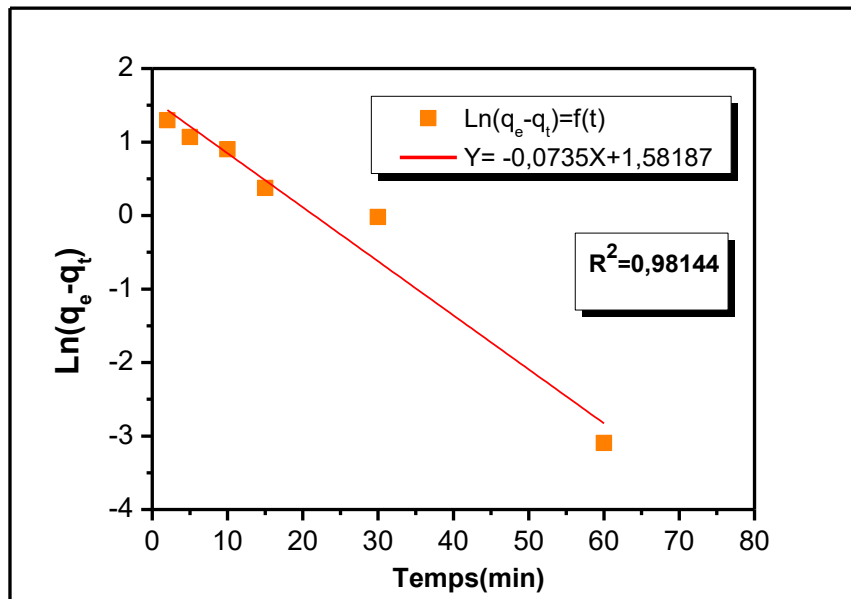
$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (\text{III. 5})$$

Où :  $q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$q_t$  : la capacité d'adsorption au temps (t), (mg/g).

$k_1$  : la constante de vitesse.

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps (t) représenté dans la figure 48 suivante :



**Figure.48.** Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption de colorant VM par le BM.  $[VM]_0 = 5\text{mg/L}$ ,  $m_{BM} = 0,01\text{ g}$ ,  $V = 10\text{mL}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5$ ,  $\phi = 250\text{ tr/min}$ .

### b.1.2. Modèle de pseudo second ordre

L'équation du modèle de pseudo-second ordre est exprimée par :

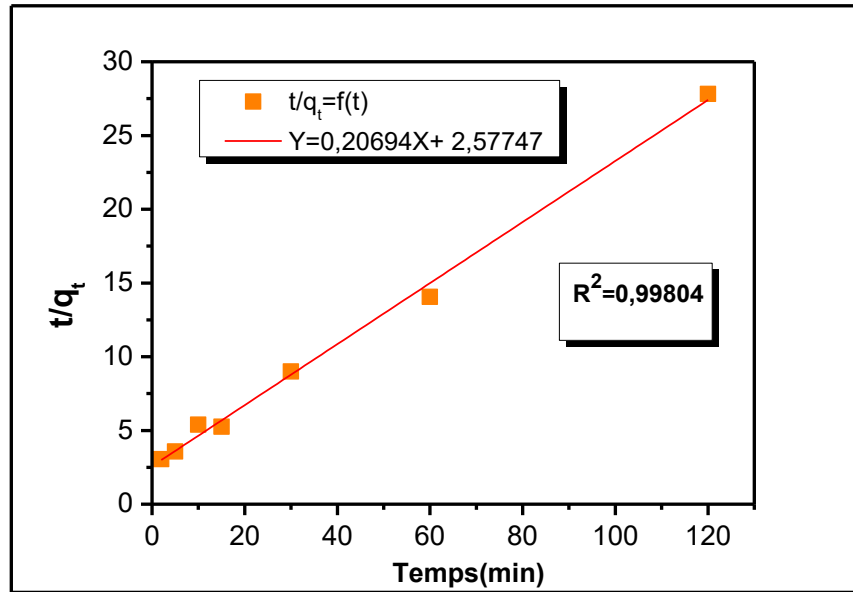
$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{III. 6})$$

L'équation linéaire est donnée par :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{III. 7})$$

Où :  $k_2$ ,  $q_e$ ,  $q_t$  sont respectivement : la constante de vitesse, la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g), et la capacité d'adsorption au temps (t) (mg/g).

La constante de vitesse  $k_2$  est déterminée graphiquement en traçant la courbe qui représente  $t/q_e$  en fonction du temps (t). Comme le montre la figure 49.



**Figure.49.** Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à l'adsorption colorant VM par le BM.  $[VM]_0 = 5\text{mg/L}$ ,  $m_{BM} = 0,01\text{ g}$ ,  $V = 10\text{mL}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5$ ,  $\phi = 250\text{ tr/min}$ .

### b.1.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Ce modèle simple de diffusion intraparticulaire proposé par Morris et Weber a la formule suivante :

$$q_t = k_3\sqrt{t} + C \quad (\text{III. 8})$$

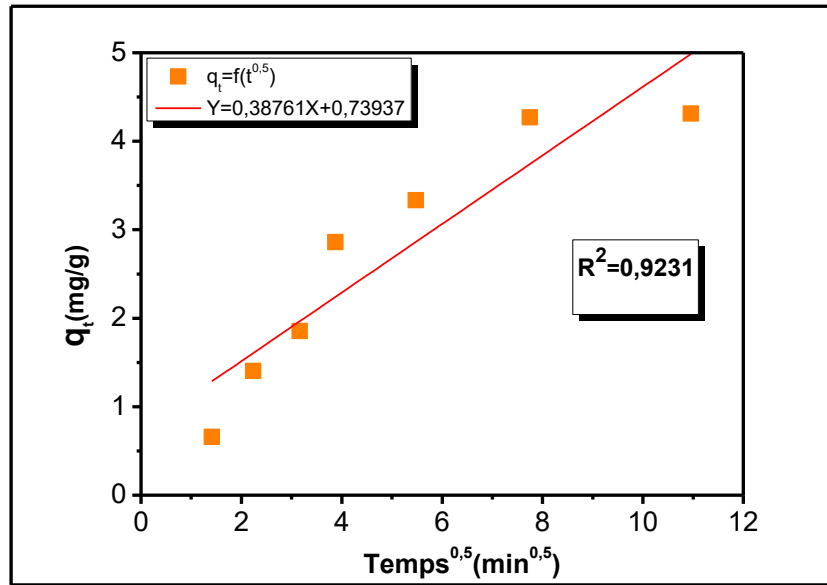
$$q_t = f(\sqrt{t}) \quad (\text{III. 9})$$

Où :  $t$  : temps (s)

$q_t$  : la capacité d'adsorption au temps  $t$  (mg/g).

$k_3$  : est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{mn}^{-1/2}$ ).

Le coefficient de diffusion  $k_3$  est déterminé par extrapolation du tracé de  $q_e$  en fonction du  $t^{0,5}$  (Figure 50).



**Figure.50.** Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire appliqué à l’adsorption colorant VM par le BM.  $[VM]_0 = 5\text{mg/L}$ ,  $m_{BM} = 0,01\text{ g}$ ,  $V = 10\text{mL}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5$ ,  $\phi = 250\text{ tr/min}$ .

**b.1.4. Modèle d’Elovich**

L’équation d’Elovich est l’un des modèles les plus utilisés pour décrire la chimisorption activée, qui signifie que l’adsorption est multicouche. Il est exprimé par l’équation suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \text{Ln} (\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \text{Ln} t \quad \text{(III.10)}$$

$$q_t = f(\text{Lnt}) \quad \text{(III.11)}$$

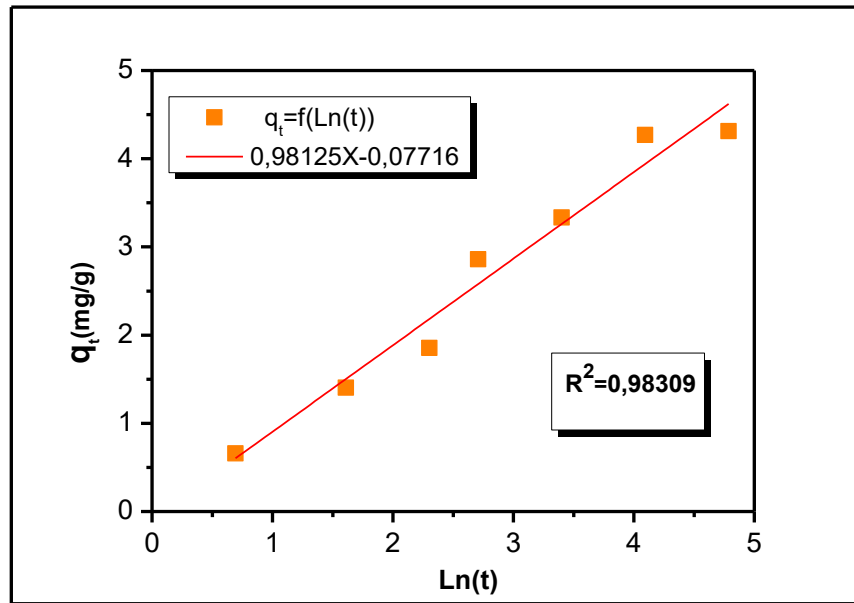
Où :

$\alpha$  : le taux initial d’adsorption en (mg/g. min)

$\beta$  : constante liée à la surface externe et à l’énergie d’activation de la chimisorption en (g/mg).

Avec 
$$t_0 = \frac{1}{\alpha.\beta} \quad \text{(III.12)}$$

On applique l’équation d’Elovich par le traçage de la courbe  $q_t = f(\text{Ln} t)$  (figure 51).



**Figure.51.** Application du modèle d’Elovich à la cinétique d’adsorption de colorant VM par le BM,  $[VM]_0 = 5\text{mg/L}$ ,  $m_{BM} = 0,01\text{ g}$ ,  $V = 10\text{mL}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 5$ ,  $\phi = 250\text{ tr/min}$ .

Les résultats des modèles cinétiques sont résumés dans le tableau 8 suivant :

**Tableau 8 :** Paramètres cinétiques relatifs à l’adsorption du VM par le BM.

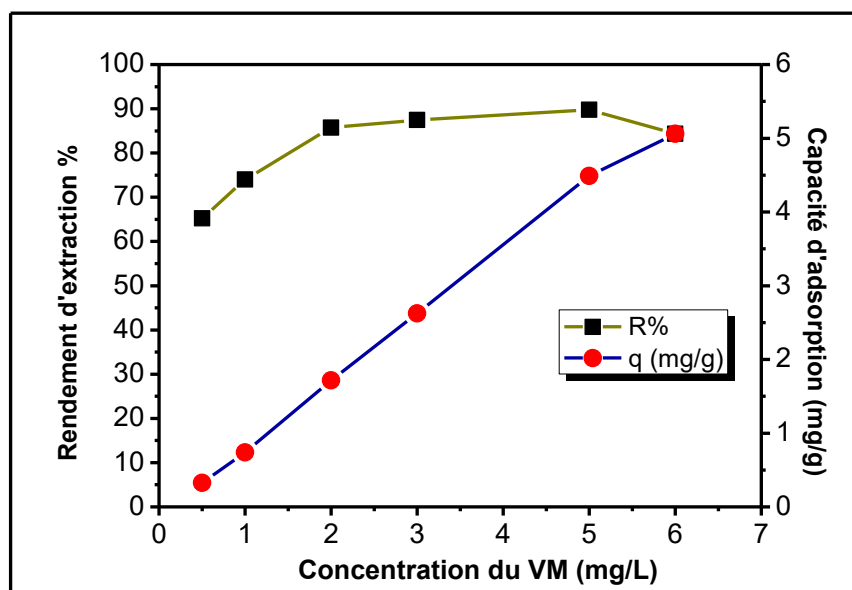
Modèle	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre	Diffusion intra-particulaire	Elovich
Equations	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$q_e = K \cdot t^{0,5}$	$q_t = f(\ln t)$
	$k_1 = 0,0735$	$k_2 = 0,016614$	$k_3 = 0,38761$	$\beta = 1,01910$
	$q_{e(\text{thé})} = 4,86$	$q_{e(\text{thé})} = 4,83$	$C = 0,73937$	$\alpha = 0,90705$
Paramètres	$q_{e(\text{exp})} = 4,31$	$q_{e(\text{exp})} = 4,31$		$t_0 (\text{mn}) = 1,0818$
	$R^2 = 0,9814$	$R^2 = 0,9980$	$R^2 = 0,9231$	$R^2 = 0,9831$

Comme le montre le tableau 8, les coefficients de corrélation  $R^2$  de l’équation cinétique du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, diffusion intraparticulaire et modèle d’Elovich étaient respectivement de 0,9814, 0,9980, 0,9231, 0,9831 et la capacité d’adsorption ajustée était proche de la capacité d’adsorption théorique.

Le modèle de pseudo-second ordre montre le meilleur coefficient de corrélation  $R^2=0,9980$ , cela indique que la cinétique d’adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre.

### c. Effet de concentration en colorant

L'effet de la concentration initiale du VM sur le biosorbant magnétique a été étudié en faisant varier la concentration initiale du VM dans la plage de 0,5 à 6 mg/L, tandis que les autres paramètres étaient maintenus constants (temps de contact : 60 min, pH=5, concentration initiale : 5 mg/L, vitesse d'agitation : 250 tpm, température : 20 °C), sur la base des résultats rapportés sur la figure 52 ci-dessous.



**Figure.52.** Influence de la concentration initiale de VM par le BM,  $m_{BM} = 0,01$  g,  $V = 10$  mL,  $pH_i = 5,0$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $t = 60$  min,  $\phi = 250$  tr/min.

Le processus d'adsorption du BM est influencé par les changements dans la concentration initiale du VM. Étant donné que dans l'intervalle de concentration [0,5-5], l'efficacité d'élimination du VM par le BM augmente proportionnellement avec la concentration initiale du VM, jusqu'à ce qu'elle atteigne une efficacité maximale d'élimination de 89,75% à une concentration initiale de 5 mg/L. Par la suite, le rendement d'extraction est réduit à 84,34% lorsque la concentration initiale du VM augmente à 6 mg/L.

Cette observation peut probablement s'expliquer en considérant que plus la concentration initiale du VM est faible, plus la proportion des sites actifs initialement vacants (disponibles) à la surface de l'adsorbant est importante, Cela permet donc aux molécules de colorant d'être facilement adsorbées [50].

D'autre part, la capacité d'adsorption dépend de la concentration initiale en VM, cela peut être expliqué en termes de gradient de concentration, qui fait augmenter la force motrice pour surmonter les résistances au transfert de masse des molécules de colorant de la solution vers la surface de l'adsorbant, qui dépend de la couche limite de l'adsorbant que les molécules de

colorant doivent surmonter pour passer de la solution aqueuse à la surface du BM. Ensuite, les molécules de colorant se diffusent de la surface vers les pores de l'adsorbant.

Cependant, à des concentrations initiales de colorant plus élevées  $[VM]_i > 5 \text{ mg/L}$ , l'augmentation proportionnelle de l'extraction du colorant par le BM n'est pas significative, il y a une diminution de pourcentage d'élimination du VM lorsque le nombre de sites de liaison diminuait, à cause de la saturation progressive de ces derniers [51].

En conclusion, on peut dire que  $C_i = 5 \text{ mg/L}$  est la concentration de VM optimale qui sera utilisée dans la suite de ce travail.

### c.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption tels que l'isotherme de Langmuir, Freundlich, Sips...peuvent fournir des informations sur l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé, le mécanisme d'adsorption, et les informations sur la surface de l'adsorbant. Ils permettent d'établir la relation à l'équilibre entre la quantité de polluant en phase liquide ( $C_e$ ) et celle adsorbée sur le matériau ( $q_e$ ), par la modélisation des équilibres d'adsorption en appliquant les lois mathématiques.

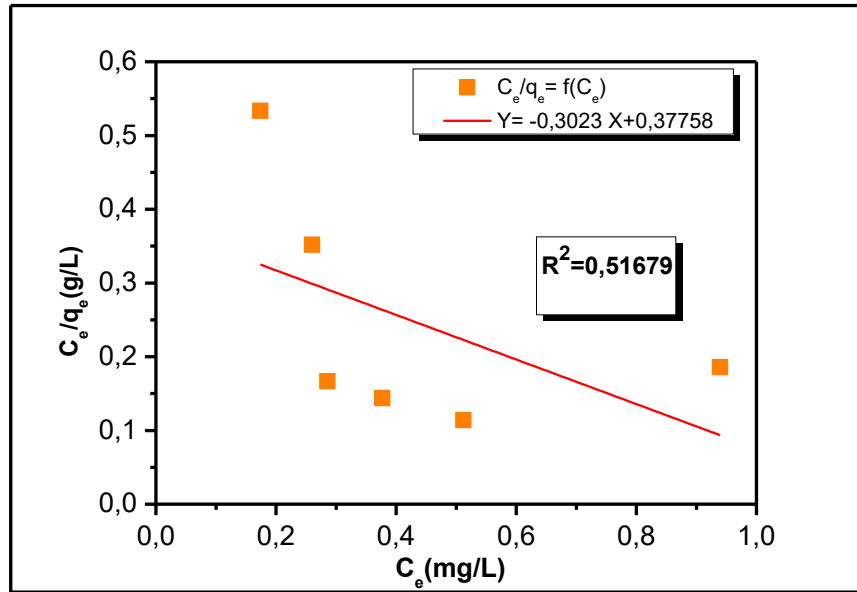
#### c.1.1. L'isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est exprimée par l'équation linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{k_L q_{max}} \quad (\text{III.13})$$

La capacité théorique maximale d'adsorption  $q_m$  et la constante  $k_L$  sont déterminées graphiquement en traçant le rapport  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$ .

Les résultats d'adsorption isotherme de BM pour VM, ajustés avec l'équation de Langmuir sont illustrés dans la figure 53.



**Figure.53.** Isotherme de Langmuir pour l'extraction de VM par le BM.  
 $T = 20^{\circ}\text{C}$  ,  $\phi = 250$  t/min ,  $V = 10$  mL ,  $m_{\text{BM}} = 0,01$  g,  $\text{pH}_i = 5,0$ ,  $t_{\text{agitation}} = 60$  min.

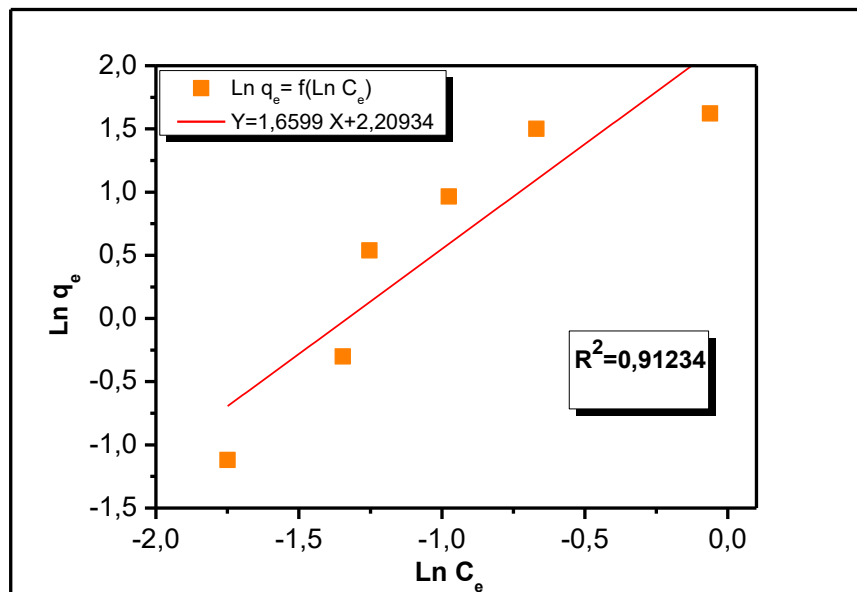
**c.1.2. L'isotherme de Freundlich**

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est donnée par l'équation linéaire suivante :

$$\ln q_e = \ln k_f + n \ln C_e \quad (\text{III.14})$$

Où  $k_f$  et  $n$  sont les constantes de Freundlich.

Les résultats d'isotherme de Freundlich sont donnés dans la figure 54 suivante :



**Figure.54.** Isotherme de Freundlich pour l'extraction de VM par le BM.  
 $T = 20^{\circ}\text{C}$  ,  $\phi = 250$  t/min ,  $V = 10$  mL ,  $m_{\text{BM}} = 0,01$  g,  $\text{pH}_i = 5$ ,  $t_{\text{agitation}} = 60$  min

**c.1.3. L'isotherme de sips**

Le modèle de Sips est la combinaison des modèles de Langmuir et de Freundlich, donné par l'équation suivante :

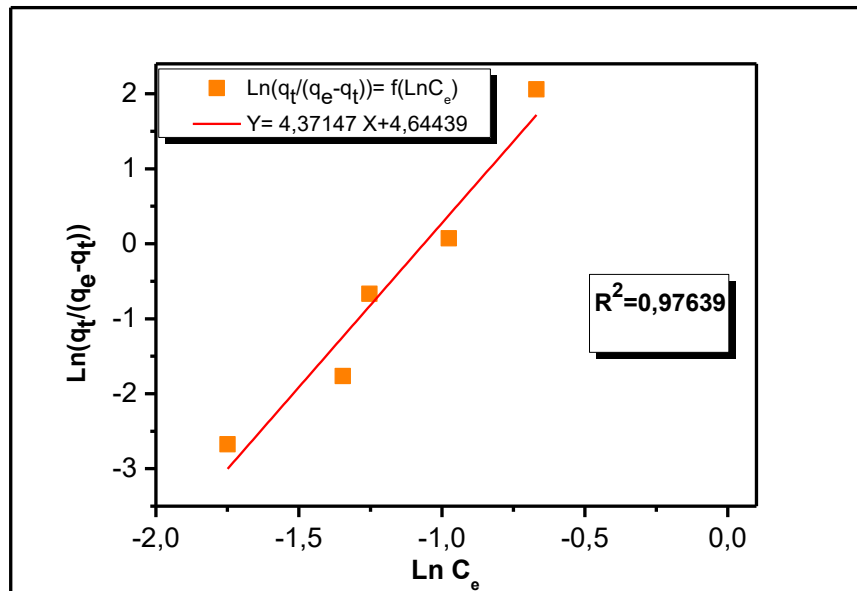
$$q_e = \frac{q_{m,sp} k_{sp} C_e^{n,sp}}{1 + k_{sp} C_e^{n,sp}} \quad (III.15)$$

La forme linéarisée de l'équation ci-dessus est :

$$\ln \frac{q_e}{q_s - q_e} = \ln k_s + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (III.16)$$

Les constantes  $K_s$  et  $n$  sont déterminés graphiquement.

Les résultats d'adsorption ajustés avec l'équation de Sips sont montrés dans la figure 55 suivante.



**Figure.55.** Isotherme de Sips pour l'extraction de VM par le BM.  $T = 20^\circ C$  ,  $\phi = 250$  t/min ;  $V = 10$  mL ,  $m_{BM} = 0,01$  g,  $pHi = 5$ ,  $t_{agitation} = 60$  min.

**c.1.4. Modèle de Temkin**

Cette isotherme prend en compte les interactions adsorbant-adsorbat, et est l'une des seules donnant accès à la variation de l'énergie d'adsorption. Elle s'exprime comme suit :

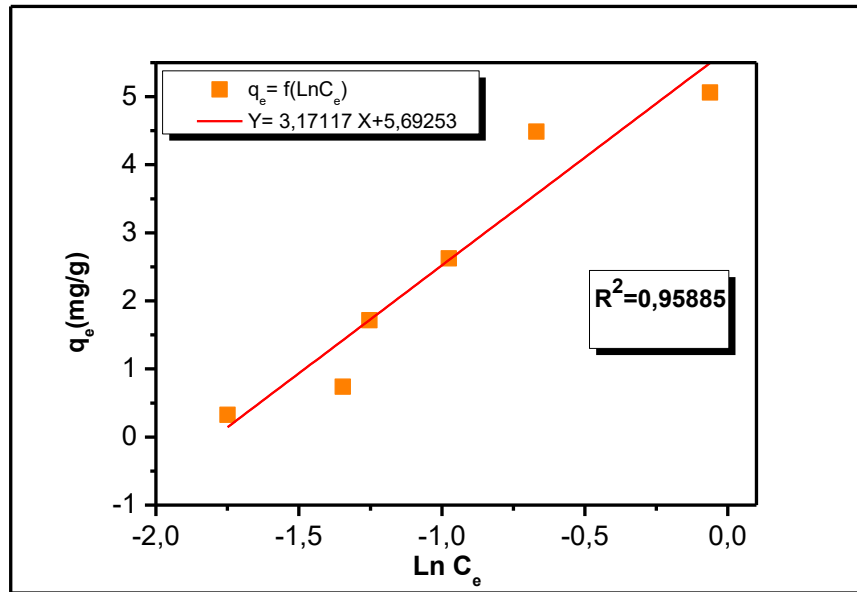
$$q_e = \frac{RT}{b_{TM}} \ln k_{TK} C_e \quad (III.17)$$

L'équation linéaire de Temkin est donnée par la relation suivante :

$$q_e = B_1 \ln k_T + B_1 \ln C_e \quad (III.18)$$

La constante  $B_1$  est liée à la chaleur d'adsorption et déterminée graphiquement.

Les résultats de l'application d'isotherme de Temkin sont obtenus dans la figure 56 suivante :



**Figure.56.** Isotherme de Temkin pour l'extraction de VM par le BM.  
 T =20°C ,  $\phi = 250$  t/min , V = 10 mL , m<sub>BM</sub> = 0,01 g, pH<sub>i</sub>= 5, t<sub>agitation</sub> = 60 min.

Les isothermes d'adsorption de VM par le BM ont été étudiées en fonction du gradient de concentration. Les résultats ajustés avec les équations de Langmuir, Freundlich, Sips et Temkin sont présentés dans le tableau 9.

**Tableau 9 :** Paramètres des isothermes d'adsorption relatifs à l'adsorption du VM par le BM.

Isotherme	Equation	Paramètres
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{k_L q_{max}}$	K <sub>L</sub> (L/mg)= -0,80062 q <sub>max</sub> (mg/g)= -3,30797 R <sup>2</sup> =0,5168
Freundlich	$\ln q_e = \ln k_f + n \ln C_e$	n=1,6599 K <sub>F</sub> (L/mg)=9,10970 R <sup>2</sup> =0,9123
Sips	$\ln \frac{q_e}{q_s - q_e} = \ln k_s + \frac{1}{n} \ln C_e$	n=0,22875 K <sub>S</sub> (L/mg)=79,15991 R <sup>2</sup> =0,9764
Temkin	$q_e = B_1 \ln k_T + B_1 \ln C_e$	B <sub>1</sub> =3,17117 K <sub>T</sub> (L/mg)=6,0200059 R <sup>2</sup> =0,9589

Sur la base des valeurs de coefficient de corrélation  $R^2$ , la simulation des données a été réalisée avec les quatre modèles isothermes ci-dessus.

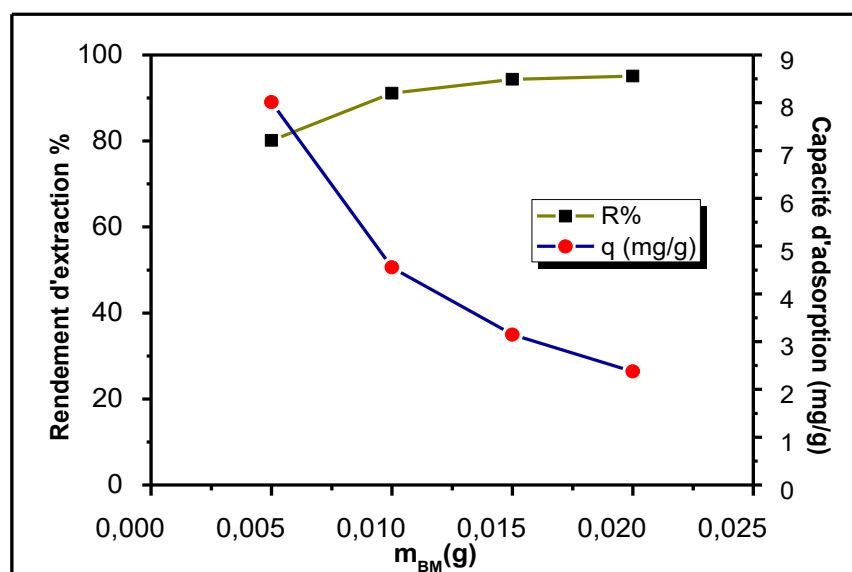
Le modèle de Langmuir indique clairement qu'il ne correspond pas aux données expérimentales ( $R^2 = 0,5168$ ), les modèles de Freundlich et Temkin ont donné des valeurs  $R^2$  plus élevées (0,9123, 0,9589), respectivement.

Enfin, le modèle de l'isotherme de Sips a donné le meilleur coefficient de corrélation  $R^2 = 0,9764$ , est donc considéré comme le modèle le plus adapté pour expliquer l'adsorption du VM sur le BM.

Théoriquement parlant, le modèle de Freundlich est obtenu par l'adsorption d'un adsorbant sur une surface hétérogène, qui correspond au recouvrement multicouche de la surface de BM, et le modèle de Langmuir convient à la simulation de l'équilibre d'adsorption de monocouches sur une surface homogène de l'adsorbant BM. Tandis que l'isotherme de Sips est une combinaison des modèles de Langmuir et de Freundlich, qui est utilisée pour prédire les systèmes d'adsorption hétérogènes, à des concentrations de VM plus faibles, le modèle se rapproche de l'isotherme de Freundlich et pour des concentrations de VM plus élevées, il prédit une capacité d'adsorption monocouche caractéristique de l'isotherme de Langmuir [52].

#### d. L'effet de la masse de biosorbant

L'adsorption du VM sur le BM a été étudiée en modifiant la quantité d'adsorbant, de 0,005 à 0,02 g, en utilisant 10 mL de solution aqueuse de colorant du VM à 5 mg/L, sous agitation magnétique (250 tr/min), pendant 60 minutes, jusqu'à ce que l'équilibre est atteint. L'impact du dosage de BM sur l'élimination du VM d'une solution aqueuse est illustré sur la figure 57.



**Figure.57.** Influence de la masse du biosorbant sur l'adsorption de VM par le BM,  $[VM]_0 = 5\text{mg/L}$ ,  $V = 10\text{mL}$ ,  $\text{pH}_i = 5,0$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{agitation}} = 60 \text{ min}$ ,  $\phi = 250 \text{ tr/min}$ .

L'adsorption des molécules de colorant a augmenté de 80,11 à 95,06 % avec l'augmentation de la masse du BM. Contrairement à la capacité d'adsorption, qui elle, en revanche, a diminué de 8,011 à 2,37 mg/g.

Ceci peut être expliqué qu'avec l'augmentation de la masse du biosorbant, le nombre des sites actifs augmente de plus en plus, et toutes les molécules du VM qui remontent à la surface sont rapidement adsorbées. Ensuite, ces molécules adsorbées agissent comme une barrière qui diminue le taux d'adsorption des molécules VM à venir [53,54].

En utilisant une masse de BM supérieure à 0,015g, on peut dire que le rendement d'extraction reste plus ou moins stable,  $R(0,015g) = 94,35\%$  et  $R(0,02g) = 95,063\%$ , cela est dû à la formation de toutes les liaisons possibles entre les molécules du VM à la surface du BM, qui ainsi cause la saturation des sites actifs du biosorbant.

En ce qui concerne la capacité d'adsorption, elle a diminué à cause de la diminution de la diffusion de flux (gradient de concentration), entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ainsi, la quantité accrue du BM réduira la force motrice et conduira ainsi à des valeurs de  $q_e$  plus faibles.

Finalement, la masse du BM  $m = 0,02g$  peut être considérée comme la masse optimale pour ce processus d'adsorption.

#### d.1. Mécanisme de diffusion

Le mécanisme d'élimination des colorants par adsorption se déroule en quatre étapes.

- La première étape consiste à la migration des molécules du VM de la majeure partie de la solution à la surface externe du BM.
- La deuxième étape, c'est la diffusion à travers film liquide, les molécules de VM migrent de la solution vers la surface externe de l'adsorbant BM. La relation suivante est établie :

$$-\ln(1 - F) = k_1 t \quad (\text{III.19})$$

F est un nombre unidimensionnel, il peut être calculé par l'équation suivante :

$$F = \frac{c_0 - c_t}{c_0 - c_e} \quad (\text{III.20})$$

- Ensuite, une diffusion intraparticulaire et une adsorption des molécules du VM dans la partie interne de l'adsorbant se sont produites. L'équation suivante est appliquée :

$$\ln(1 - F^2) = k_2 t \quad (\text{III.21})$$

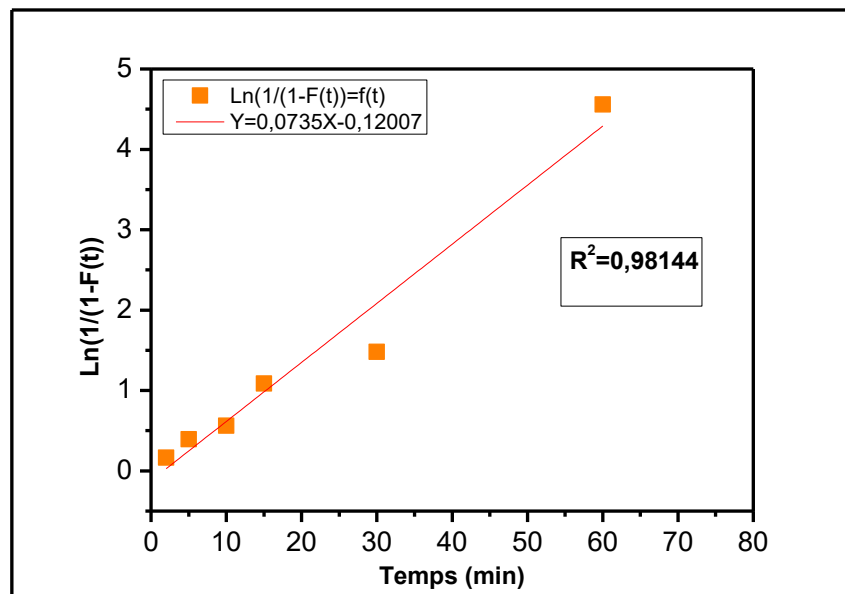
▪ Finalement, la diffusion par réaction chimique est la dernière étape, et exprimée par la relation suivante :

$$3 - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} - 2F = k_3 t \quad (\text{III.22})$$

Le mécanisme d'adsorption de ce travail est évalué par les trois modèles : le modèle de diffusion à travers le film liquide, celui de la diffusion intraparticulaire et de la réaction chimique.

D'après les équations III.20, III.21 et III.22, un tracé linéaire en fonction de temps (t) avec une ordonnée à l'origine nulle est représenté dans les figures 58,59 et 60 ci-dessous.

### 1. Première étape :



**Figure.58.** Tracé du modèle de diffusion à travers le film liquide pour l'adsorption de VM par le BM,  $[VM]_0 = 5\text{mg/L}$ ,  $m_{BM} = 0,01\text{g}$ ,  $V = 10\text{mL}$ ,  $\text{pH}_i = 5,0$ ,  $\phi = 250 \text{ tr/min}$ .

2. Deuxième étape :

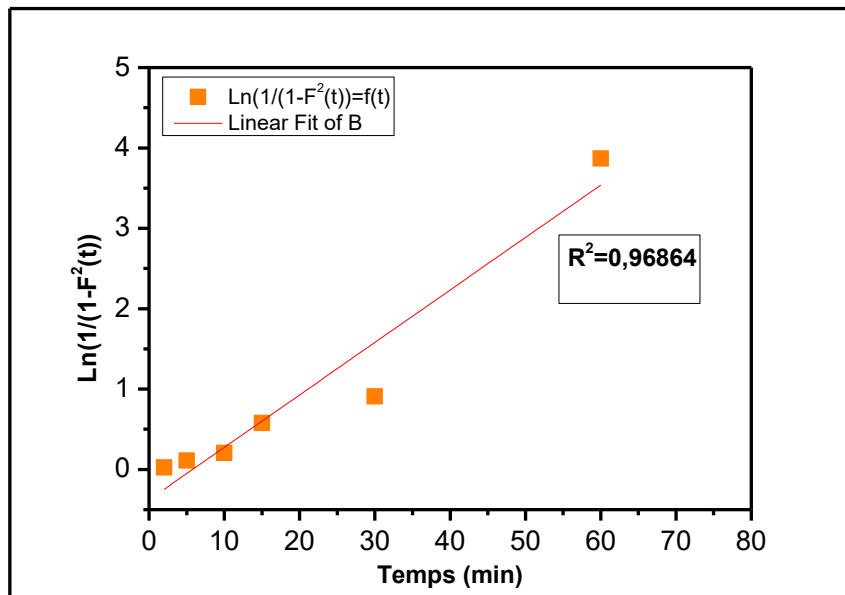


Figure.59. Tracé du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de VM par le BM  $[VM]_0 = 5\text{mg/L}$ ,  $m_{BM} = 0,01\text{g}$ ,  $V = 10\text{mL}$ ,  $\text{pHi} = 5,0$ ,  $\phi = 250 \text{ tr/min}$ .

3. Troisième étape :

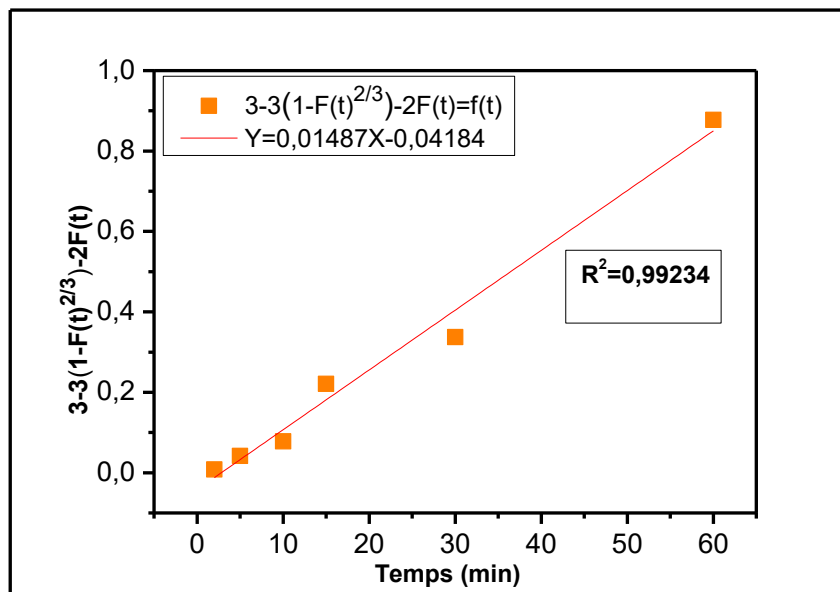


Figure.60. Tracé du modèle de diffusion par réaction chimique pour l'adsorption de VM par le BM,  $[VM]_0 = 5\text{mg/L}$ ,  $m_{BM} = 0,01\text{g}$ ,  $V = 10\text{mL}$ ,  $\text{pHi} = 5,0$ ,  $\phi = 250 \text{ tr/min}$ .

Les paramètres des modèles de diffusion sont cités dans le tableau 10.

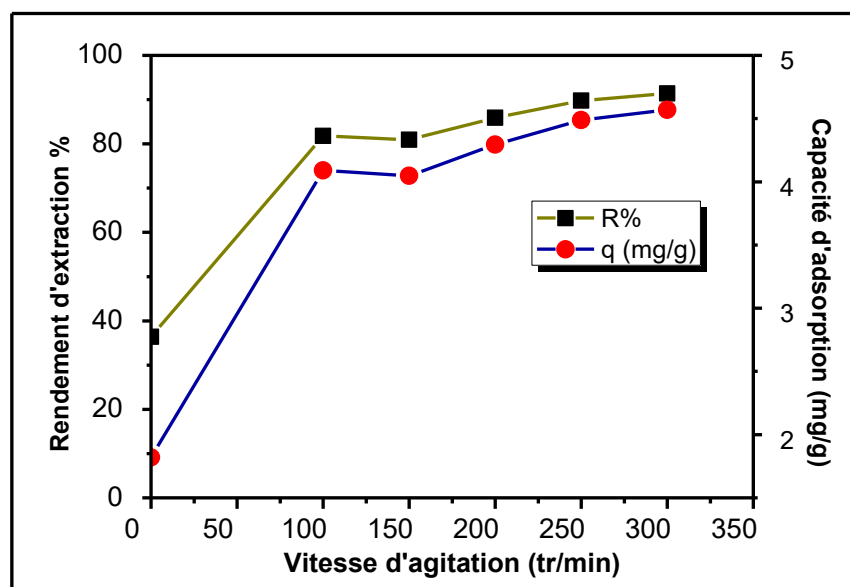
**Tableau 10 :** Paramètres des modèles de diffusion

1 <sup>ère</sup> étape	2 <sup>ème</sup> étape	3 <sup>ème</sup> étape
$-\ln(1-F) = k_1t$	$\ln(1-F^2) = k_2t$	$3-3(1-F)^{2/3}-2F = k_3t$
$k_1 = 0,0735$	$k_2 = 0,1711$	$k_3 = 0,0148$
$R^2 = 0,9814$	$R^2 = 0,9686$	$R^2 = 0,9923$

L'application de ces derniers modèles aux données expérimentales d'adsorption des molécules de VM à partir d'une solution aqueuse, n'a donné aucune ligne droite passant par l'origine. Cependant, ils fournissent des valeurs de coefficient de corrélation satisfaisantes (Tableau 10), indiquant que la diffusion par réaction chimique est l'étape limitante du processus d'adsorption du VM sur le BM avec le meilleur coefficient de corrélation.

#### e- Effet de la vitesse d'agitation

La figure 61 ci-dessous représente la variation de rendement d'élimination du VM par le BM en fonction de la vitesse d'agitation.



**Figure.61.** Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de VM par le BM,  $[VM]_0 = 5\text{mg/L}$ ,  $m_{BM} = 0,01\text{ g}$ ,  $pH_i = 5,0$ ,  $V = 10\text{mL}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $t = 60\text{ min}$ .

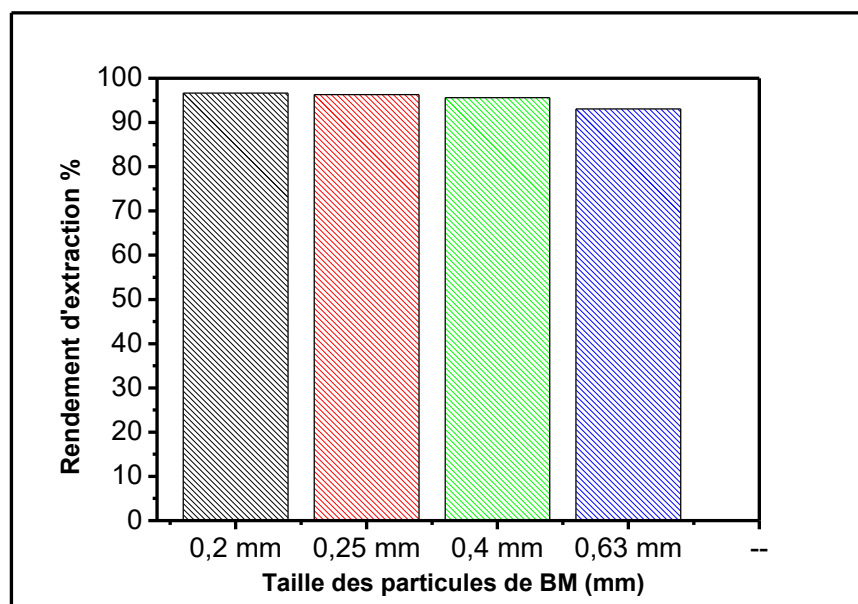
Il ressort de cette figure 61 que le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation de 0 à 300 tr/min.

Ce comportement peut être expliqué qu'avec une augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à 250 tr/min, l'efficacité de l'élimination par le BM augmente en raison de l'augmentation du taux de diffusion des molécules de VM de la phase liquide vers la couche limite entourant les particules du BM, éventuellement à cause des turbulences créées à l'intérieur de la solution.

Dans l'intervalle de 250 à 300 tr/min, la vitesse d'élimination du VM se stabilise ainsi que la capacité d'adsorption, en raison de la saturation des sites actifs de BM, ainsi que de la diminution de l'épaisseur de la couche limite [55].

#### f. Effet de tailles des particules de BM

Cette expérience est faite en 60 mn pour que l'équilibre soit atteint. Différentes tailles de BM ( $m = 0,01$  g), ont été utilisées : 0,2 mm, 0,25 mm, 0,4 mm et 0,63 mm. Les résultats trouvés sont mentionnés dans le graphique de la figure 62.



**Figure.62.** Effet de tailles de particules du BM sur l'efficacité d'adsorption du VM,  $[VM]_0 = 5\text{mg/L}$ ,  $m_{BM} = 0.01\text{g}$ ,  $V = 10\text{mL}$ ,  $\text{pH}_i = 5,0$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $t = 60$  min,  $\phi = 250$  tr/min.

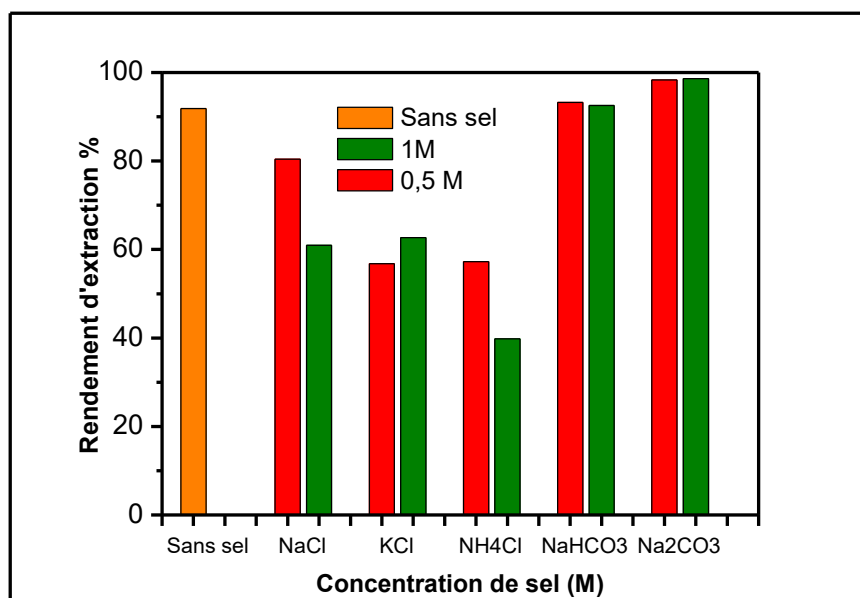
Le graphe montre qu'avec la même quantité de BM, plus la taille d'adsorbant est petite, plus le colorant VM est adsorbé. Le pourcentage d'élimination le plus élevé 96,64% est obtenu en utilisant les particules de diamètre 0,2 mm.

Cela peut s'expliquer en fonction de la surface spécifique de biosorbant magnétique. Avec la même quantité d'adsorbant plus la taille est petite, plus il y aura une plus grande surface de contact de BM avec les particules du VM. Le pourcentage optimal est atteint sur une surface rigoureuse comportant de nombreux pores et donc une grande surface spécifique qui permet l'adsorption d'une grande quantité de colorant VM. D'autre part, le biosorbant magnétique possède une structure poreuse macroscopique avec un très petit diamètre de grain au niveau

duquel les sites actifs facilitent le passage d'un très grand nombre de molécules de colorant dans le biosorbant sans être piégés.

### g. L'effet de la force ionique

Les eaux usées d'impression et de teinture textile contiennent beaucoup de sels inorganiques, tels que NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NaHCO<sub>3</sub>, etc., qui proviennent principalement des résidus d'additifs d'impression et de teinture, du traitement de neutralisation des eaux usées. Il est donc nécessaire d'étudier l'effet de la force ionique de ces sels sur l'adsorption du colorant VM en utilisant les sels suivants : NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NaHCO<sub>3</sub>, aux concentrations de 0,5 et 1M. Les résultats d'effet des ions de sels sur l'élimination du VM par le BM sont illustrés dans la figure 63 suivante :



**Figure.63.** Effet de la force ionique sur l'adsorption du VM par le BM. [VM]<sub>0</sub> = 5mg/L, m<sub>BM</sub> = 0,01 g, pH<sub>i</sub>=5,0, V = 10mL, T = 20°C, t = 60 min, φ = 250 tr/min.

On peut voir que le taux d'élimination du VM est affecté négativement par l'ajout des sels inorganiques d'ion commun Cl<sup>-</sup>. La présence des sels : NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, a fait diminuer l'adsorption du colorant VM par le BM par rapport à la solution « sans sel ». La fluctuation des taux d'adsorption du VM a diminué de plus de 20%. Tandis que pour les autres sels : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NaHCO<sub>3</sub>, l'histogramme montre un effet positif sur l'adsorption du VM, montrant un certain effet synergique. Le sel Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a donné les meilleurs résultats avec une augmentation de l'efficacité d'adsorption de 91,86% à 98,3%, contrairement au sel NaHCO<sub>3</sub>, le taux d'adsorption n'a augmenté que de 91,86% à 93,26%.

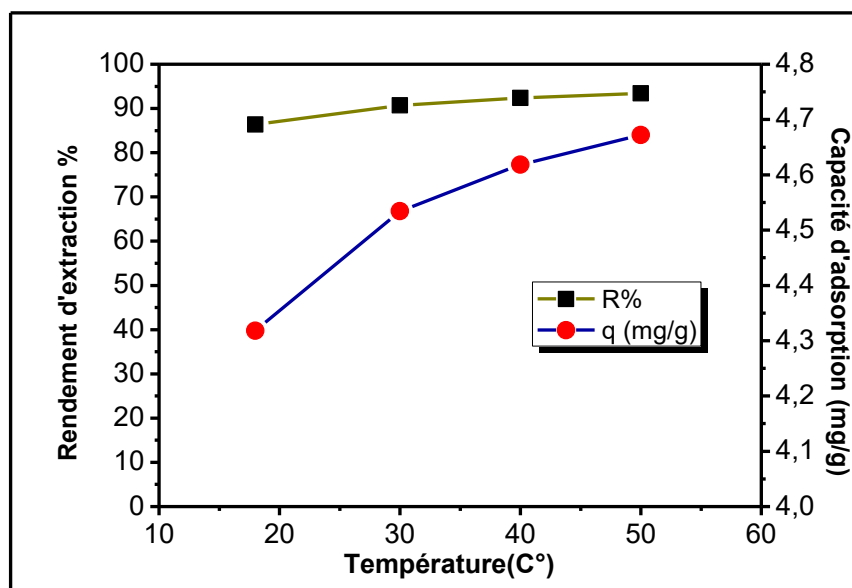
D'une part, ce comportement pourrait être attribué à l'effet compétitif entre les ions colorants du VM et les cations des sels ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{NH}_4^+$ ) pour les sites actifs disponibles pour le processus d'adsorption. Ainsi, la grande force ionique influence l'activité du VM, réduisant l'interaction électrostatique entre l'adsorbant et les molécules du VM, ce qui devrait diminuer la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration en sel [56].

D'autre part, l'augmentation de taux d'extraction du VM, peut être expliquée que l'hydrolyse de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaHCO}_3$  en ion hydroxyle favorise l'adsorption électrostatique entre le BM et VM. D'un autre côté, les ions peuvent favoriser la protonation des molécules du VM, qui va empêcher leur agglomération et favoriser l'adsorption [56].

#### h. L'effet de température

La température est un autre facteur important dans l'adsorption, puisque les effluents de colorants textiles sont généralement produits à une température relativement élevée. C'est également un indicateur du caractère de l'adsorption, qu'elle soit exothermique ou endothermique.

L'effet de la température sur l'adsorption du colorant VM a été étudié dans l'intervalle [20-50], et les résultats ont été présentés sur la figure 64 suivante.



**Figure.64.** Influence de la température sur l'adsorption de VM par le BM,  $[\text{VM}]_0 = 5\text{mg/L}$ ,  $m_{\text{BM}} = 0,01\text{ g}$ ,  $\text{pH}_i = 5,0$ ,  $V = 10\text{mL}$ ,  $t = 60\text{ min}$ ,  $\phi = 250\text{ tr/min}$ .

Le rendement d'adsorption du VM augmente avec l'augmentation de la température de la solution. À 25 °C, le pourcentage d'élimination du colorant était de 86,36%, à 50 °C, cette valeur a augmenté à 93,43%, suggérant que l'adsorption est un processus endothermique [57].

La température affecte le taux d'adsorption en modifiant les interactions moléculaires adsorbant/adsorbat, et la solubilité des molécules du VM. Cette tendance peut être expliquée que lorsqu'on augmente la température de la solution, il y aura davantage l'excitation des molécules du VM qui acquièrent suffisamment d'énergie cinétique, permettant leur diffusion plus rapidement vers les sites actifs et dans les pores du BM, en raison de la diminution de la viscosité de la solution. Par conséquent, cela résulte l'augmentation de la vitesse de réaction chimique, qui se produise entre les groupes fonctionnels de l'adsorbant et du colorant. De plus, l'augmentation de la température fera gonfler la structure interne de l'adsorbant, permettant aux gros colorants du VM de pénétrer à la surface du BM.

### h.1. Paramètres thermodynamiques

L'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ , kJ/mol), entropie standard ( $\Delta S^\circ$ , J/mol K) et l'énergie libre standard ( $\Delta G^\circ$ , kJ/mol), sont des paramètres thermodynamiques importants à prendre en compte pour l'évaluation appropriée de tout processus d'adsorption. Les formules suivantes sont utilisées pour déterminer ces paramètres thermodynamiques :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{III. 23})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (\text{III. 24})$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{III. 25})$$

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

Où : T est la température absolue (K°).

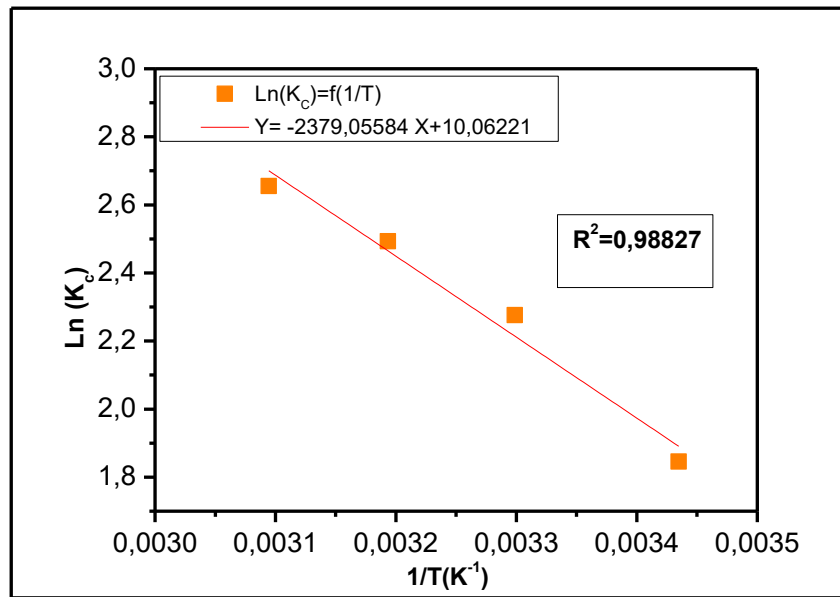
$K_c$  : le coefficient de distribution, il est calculé par l'équation :

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{III. 26})$$

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$C_e$  : la concentration de polluant restante dans la solution à l'équilibre (mg/L).

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés graphiquement en traçant  $\ln K_c$  en fonction de l'inverse de la température  $1/T$  (figure 65).



**Figure .65.** Représentation de  $\ln(K_c)$  en fonction de la température ( $1/T$ ),  $[VM]_0 = 5 \text{ mg/L}$ ,  $m_{BM} = 0,01 \text{ g}$ ,  $V=10 \text{ mL}$ ,  $\text{pH}_i=5,0$ ,  $t_{\text{agitation}} = 60 \text{ min}$ ,  $\phi = 250 \text{ t/min}$ .

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 11 :

**Tableau 11** : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du VM par le BM.

T (K)	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	$R^2$
291,15			-24,3370	
303,15	19,7794	83,6572	-25,3409	0,98827
313,15			-26,1775	
323,15			-27,0140	

Les valeurs de  $\Delta H_0$  et  $\Delta S_0$  ont été calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé entre  $\ln K_c$  et  $1/T$  (Figure 65). La valeur positive de  $\Delta H_0$  implique que l'adsorption de VM sur le BM est un processus endothermique, ce qui est très probablement dû à la chimisorption survenue entre les atomes métalliques (Fe) dans la structure défectueuse des pores du BM et les atomes du VM.

De plus, la valeur positive de  $\Delta S_0$  est devenue favorisée pour l'adsorption spontanée de VM sur le BM, en raison du caractère aléatoire croissant à l'interface solide-liquide entre le BM et la solution de VM avec l'augmentation de quantité du VM adsorbée, qui va produire une déshydratation lors de l'adsorption.

Les valeurs négatives de  $\Delta G_0$  (Tableau 11) observées dans la gamme de température étudiée (291 K–323 K) illustrent la nature spontanée de ce processus d'adsorption.

# ***CONCLUSION GENERALE***

## **CONCLUSION GENERALE**

Dans le but de démontrer l'intérêt d'utiliser un système bio-adsorbant dans le traitement des eaux usées industrielles pour protéger l'environnement, nous avons orienté ce travail vers la rétention de pollution organique cationique (colorant vert Malachite) par un procédé écologique utilisant un biosorbant « Fruits de Casuarina Equistefolia » fonctionnalisé par des nanoparticules magnétiques d'oxydes de fer, synthétisé au sein du laboratoire LTSP.

Les résultats de ce présent travail nous amènent à tirer les conclusions suivantes :

- L'extraction magnétique a permis d'obtenir de très bons rendements d'extraction du colorant « Vert Malachite » à partir de solutions aqueuses,
- La spectroscopie IRTF a confirmé la présence des nanoparticules intercalées à la surface du BM synthétisé,
- Les résultats de l'ATG sont en accord avec les études IRTF, indiquant un changement dans la structure du biosorbant naturel lors de l'intercalation par les oxydes de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),
- Le point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) de BM a été déterminé à  $4,8 \pm 0,1$ ,
- L'étude cinétique a montré que 60 min est le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Il a également été constaté que le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le plus adéquat pour décrire le processus d'adsorption du colorant VM,
- Le  $\text{pH}_i=5,0$  de la phase aqueuse est considéré optimal pour l'extraction du VM par le BM,
- Le meilleur rendement d'adsorption est obtenu avec une concentration initiale de VM égale à 5 mg/L,
- L'application des isothermes d'adsorption suggère que le modèle de Sips décrit le mieux l'adsorption de colorant VM, indiquant la formation d'un revêtement multicouche de VM sur la surface de BM,
- Le rendement de l'adsorption de VM atteint un maximum en utilisant une masse de BM égale à 0,02g,
- Concernant les modèles de diffusion, on a constaté que le modèle d'adsorption par réaction chimique est l'étape déterminante de ce processus d'adsorption,
- 250 t/min est la vitesse d'agitation optimale pour ce processus d'extraction,
- Les particules de BM de petites tailles (0,2 mm) ont donné les meilleurs rendements d'extraction du VM,

## *Conclusion générale*

- Il a été remarqué aussi que l'ajout des sels inorganiques d'ion commun : NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, KCl a un effet négatif sur le rendement d'extraction du VM par le BM, cependant, l'ajout des sels NaHCO<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ont un effet positif sur le rendement d'élimination du VM par le BM.
- L'augmentation de la température n'a pas une grande influence sur le processus d'adsorption de VM par le BM,
- Enfin, les paramètres thermodynamiques ont prouvé que ce processus d'adsorption est spontané et endothermique.

## Références bibliographiques

- [1] Gebre Meskel, Azeb, Muhajir Mussa Kwikima, Beteley Tekola Meshesha, Nigus Gabbiye Habtu, S. V. Chinna Swami Naik, et Bhanu Prakash Vellanki, (2024), *Malachite Green and Methylene Blue Dye Removal Using Modified Bagasse Fly Ash : Adsorption Optimization Studies*, *Journal of Environmental Challenges*, 14(100829).
- [2] Ighalo, Joshua O., Selvasembian Rangabhashiyam, Kanika Dulta, Chisom T. Umeh, Kingsley O. Iwuozor, Chukwunonso O. Aniagor, Steve O. Eshiemogie, Felicitas U. Iwuchukwu, et Chinenye Adaobi Igwegbe, (2022), *Recent Advances in Hydrochar Application for the Adsorptive Removal of Wastewater Pollutants*, *Journal of Chemical Engineering Research and Design*, 184, 419-56.
- [3] Iqbal, Arfa, Emre Cevik, Ayhan Bozkurt, Sarah Mousa M. Asiri, Omar Alagha, Talal F. Qahtan, Muhammad Irfan Jalees, et Muhammad Umar Farooq, (2022), *Ultrahigh Adsorption by Regenerable Iron-Cobalt Core-Shell Nanospheres and Their Synergetic Effect on Nanohybrid Membranes for Removal of Malachite Green Dye*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107968.
- [4] Nie, Qixing, et Shaoping Nie, (2019), *High-Performance Liquid Chromatography for Food Quality Evaluation*, 267-99, *Evaluation Technologies for Food Quality*.
- [5] Srivastava, Shivaji, Ranjana Sinha, et D. Roy, (2004), *Toxicological Effects of Malachite Green*, *Journal of Aquatic Toxicology*, 66(3), 319-29.
- [6] Abbas, Moussa, (2020), *Retracted : Experimental Investigation of Activated Carbon Prepared from Apricot Stones Material (ASM) Adsorbent for Removal of Malachite Green (MG) from Aqueous Solution*, *Journal of Adsorption Science & Technology*, 38(1-2), 24-25.
- [7] Culp, Sandra J., et Frederick A. Beland. 1996, *Malachite Green : A Toxicological Review*, *Journal of the American College of Toxicology*, 15 (3), 219-38.
- [8] Garg, V.K, Rakesh Kumar, et Renuka Gupta, (2004), *Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solution by Adsorption Using Agro-Industry Waste : A Case Study of Prosopis Cineraria*, *Journal of Dyes and Pigments*, 62 (1), 1-10.
- [9] Srivastava, Shivaji, Ranjana Sinha, et D. Roy, (2004), *Toxicological Effects of Malachite Green*, *Journal of Aquatic Toxicology*, 66 (3), 319-29.
- [10] Ayob, Syafiqqa, Norzila Othman, Wahid Ali Hamood Altowayti, Faisal Khalid, Norshila Bakar, Muhammad Tahir, et Eddy Setiadi Soedjono, (2021), *A Review on Adsorption of Heavy Metals from Wood-Industrial Wastewater by Oil Palm Waste*, *Journal of Ecological Engineering*, 22 (3), 249-65.
- [11] Bertrand Sancey, *Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental*, 2011, *Thèse de doctorat*, Université de Franche-Comté.
- [12] C. Manole Creanga, *procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)*, 2007, *Thèse de doctorat*, Université de Toulouse.
- [13] Fomina, Marina, et Geoffrey Michael Gadd, (2014), *Biosorption : Current Perspectives on Concept*,

*Definition and Application, Bioresource Technology, 160, 3-14.*

[14] Ghaedi, Mehrorang, 2021, *Adsorption : Fundamental Processes and Applications, (1ère éd.), 2-713, Interface Science and Technology.*

[15] Pavel Kotrba, Martina Mackova, et Tomas Macek, 2011, *Microbial Biosorption of Metals : General Introduction, (1ère éd.), 1-6, Dordrecht : Springer Netherlands.*

[16] « Lenka Svecova, (2011), *Etude des propriétés adsorbantes de biomasses fongiques : application au traitement d'effluents métallifères, thèse de doctorat, Université des Mines.*

[17] Lim, Adeline, Jiuan Jing Chew, Lock Hei Ngu, Suryadi Ismadji, Deni Shidqi Khaerudini, et Jaka Sunarso, 2020, *Synthesis, Characterization, Adsorption Isotherm, and Kinetic Study of Oil Palm Trunk-Derived Activated Carbon for Tannin Removal from Aqueous Solution, Journal of ACS Omega, 5 (44), 28673-83.*

[18] Lima, Éder Cláudio, Mohammad Hadi Dehghani, Ashish Guleria, Farooq Sher, Rama Rao Karri, Guilherme L. Dotto, et Hai Nguyen Tran, 2021, *Adsorption: Fundamental Aspects and Applications of Adsorption for Effluent Treatment, Journal of Green Technologies for the Defluoridation of Water, 41-88.*

[19] Manchisi, James, Elias Matinde, Neil A. Rowson, Mark J. H. Simmons, Geoffrey S. Simate, Sehliselo Ndlovu, et Brian Mwewa, (2020), *Ironmaking and Steelmaking Slags as Sustainable Adsorbents for Industrial Effluents and Wastewater Treatment: A Critical Review of Properties, Performance, Challenges and Opportunities », Journal of Sustainability, 12 (5), 2118.*

[20] « Nicolas Genevois, *Biosorption de l'arsenic et du césium par des écorces forestières activées, Étude de l'optimisation des propriétés de biosorption par modification chimique, (2016), Thèse de doctorat, Université de Gay Lussac*

[21] Oyelude, Emmanuel O., Johannes A. M. Awudza, et Sylvester K. Twumasi, (2018), *Removal of Malachite Green from Aqueous Solution Using Pulverized Teak Leaf Litter : Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, Chemistry Central Journal, 12 (1), 81.*

[22] Robalds, Artis, Ghinwa Melodie Naja, et Maris Klavins, (2016), *Highlighting Inconsistencies Regarding Metal Biosorption, Journal of Hazardous Materials, 304, 553-56.*

[23] Srivastava, Shalini, et Pritee Goyal, (2010), *Novel Biomaterials, Environmental Science and Engineering, 1ère édition, 190, Springer Berlin Heidelberg.*

[24] Torres, Enrique, (2020), *Biosorption: A Review of the Latest Advances, 8 (12), 1584.*

[25] Yagub, Mustafa T., Tushar Kanti Sen, Sharmeen Afroze, et H.M. Ang, (2014), *Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review, Journal of Advances in Colloid and Interface Science, 209.*

[26] « BERHAUT (J.), (1974), *Flore illustrée du Sénégal: Gouvernement du Sénégal, Direction des Eaux et Forêts, 2.*

[27] « *Casuarina equisetifolia Forster, caractères sylvicoles et méthodes de plantation Bois For. Trop. (1961) ».*

[28] J. Rojas-Sandoval et P. Acevedo-Rodríguez, (2022), *Casuarina equisetifolia (casuarina), 16718.*

- [29] « *Elfers, S, (1988), Element Stewardship Abstract for Casuarina equisetifolia. The Nature Conservancy, 11(2).*
- [30] *C. V. Linné, Kiesewetter, Gottfried, et Salvius, Lars, Caroli Linnaei,(1749), Amoenitates academicae, seu, Dissertationes variae physicae, medicae, botanicae :antehac seorsim editae : nunc collectae et auctae: cum tabulis aeneis. Holmiae et Lipsiae: Apud Godofredum Kiesewetter. 1ère édition, 100.*
- [31] *S. Tiwari et S. Talreja,( 2023), A Critical Overview on Casuarina equisetifolia , Pharmacogn, 17(34), 255-261.*
- [32] « *Casuarina equisetifolia L., 1759* ».
- [33] *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.*
- [34] *I. Pyrngap, P. Rajendran, M. Tilak, P. Radha, et K. Ramah, juill, (2022), Estimation of physio-chemical properties of different plant parts of Casuarina equisetifolia L. and Swietenia macrophylla King, Journal of Pharma Inno.,11(7),3340-3342.*
- [35] *O. N. Avoseh, I. A. Ogunwande, et H. O. Oshikoya,( 2022), Essential Oil from the Stem Bark of Casuarina equisetifolia Exerts Anti-inflammatory and Anti-nociceptive Activities in Rats ,Journal of Braz. J. Pharm. Sci.,58, 20735.*
- [36] *Esmail A, Snafi A.( 2014), The pharmacological importance of Casuarina equisetifolia - an overview. International, Journal of Pharmacological Screening Methods ,5(1):4-9.*
- [37] *L.-H. Zhang, Y.-M. Lin, G.-F. Ye, X.-W. Liu, et G.-H. Lin, (2008) ,Changes in the N and P concentrations, N:P ratios, and tannin content in Casuarina equisetifolia branchlets during development and senescence , Journal of J. For. Res.,13(5),302-311.*
- [38] *S. Sütterlin et al, (2024), Fargo: validation of space-relevant ferrofluid applications on the ISS , Journal of CEAS Space J.*
- [39] *A. Philipse, (2005), 2 Particulate colloids: Aspects of preparation and characterization , Journal of Fundamentals of Interface and Colloid Science,4, 2.1-2.71.*
- [40] *Jonathan Piard, Emmanuelle Deleporte, (2021), Clément Guibert. Ferrofluide -Partie A : définition, histoire, propriétés magnétiques et applications. Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie.*
- [41] *C. Scherer et A. M. Figueiredo Neto, (2005), Ferrofluids: properties and applications », Journal of Braz. J. Phys., 35(3), 718-727.*
- [42] *Mickaël Petit, (2012), Contribution à l'étude des systèmes de refroidissement basés sur le couplage magnétothermique dans les ferrofluides à faible température de Curie : mise en place d'outils de caractérisation et de modélisation. Energie électrique. Université de Grenoble,11(2),1-10.*
- [43] *J. L. Dormann, (1981), Le phénomène de superparamagnétisme , Rev. Phys. Appliquée, 16(6), 275-301.*
- [44] *Safarik, M. Safarikova , (2010), Magnetic fluid modified peanut husks as an adsorbent for organic dyes removal, Journal of Physics Procedia, 9 , 274–278.*

- [45] Okan Bayram , Emel Moral , Elif Köksal , Fethiye, Erol Pehlivan,(2023), Removal of methyl blue and malachite green from water using biodegradable magnetic Tamarindus Indica fruit seed biochar: Characterization, equilibrium study, modelling and thermodynamics, *Journal of Sustainable Chemistry for the Environment*, 3 ,100023.
- [46] A.F. Badri, P.M.S.B.N. Siregar, N.R. Palapa, R. Mohadi, M. Mardiyanto, A. Lesbani, (2021), Mg-Al/Biochar Composite with Stable Structure for Malachite Green Adsorption from Aqueous Solutions, *Journal of Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 16(1), 149-160.
- [47] Souad Feddane, Khalil Oukebdane, Mohamed Amine Didi, Amel Didi, Afaf Amara, Oussama Larabi, (2023), Removal of textile dye Bemacid Red from water using Casuarina equisetifolia Needles : kinetic and thermodynamic modeling , *Journal of Desalination and Water Treatment*, 1–10.
- [48] Razavi Kia, S. A., Mousavi Parsa, S. A., Faramarzi, M., Karimi, H, 2022, Synthesis of dendritic magnetic graphene oxide by radical polymerization as adsorbent for rapid removal of dye from aqueous solutions , *Journal of Water and Wastewater*, 33(4), 1-17.
- [49] Gürkan , Çoruh, (2018), Using Waste Foundry Sand For The Removal Of Malachite Green Dye From Aqueous Solutions – Kinetics And Equilibrium Studies, *Journal of Environmental Engineering and Management*, 17(1), 123-133.
- [50] GIWA et al., *Orient. J. Chem.*, (2019), Removal of Malachite Green from Single and Multi-dye Aqueous Solutions by Acid-treated Sawdust, *Oriental Journal of Chemistry* , Vol. 35(4), 1384-1391.
- [51] Oyelude EO., Awudza JAM., Twumasi SK., (2018), Removal of malachite green from aqueous solution using pulverized teak leaf litter: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Chemistry Center*, 12(1),11-81.
- [52] C.R. Girish,(2017), Various isotherm models for multicomponent adsorption: a review, *International Journal of Civil Engineering and Technology*, 8 , 80–86.
- [53] Utkarsh Dixit et a., (2023), Surface activity, mechanisms, kinetics, and thermodynamic study of adsorption of malachite green dye onto sulfuric acid–functionalized Moringa oleifera leaves from aqueous solution, *Journal of Environmental monitoring and Assessment* ,196(1).
- [54] Hanane Ait Hmeid,et al.,(2021), Adsorption of a basic dye, Methylene Blue, in aqueous solution on bentonite, *Moroccan Journal of Chemistry*, 9(3), 416-433.
- [55] Arfane et al, (2015), Adsorption of methylene blue and Red195 dyes in aqueous medium by palm bark and sugarcane bagasse : kinetic and thermodynamic study, *Journal of environmental sciences*, 6 (10), 2944-2957.
- [56] 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.
- [57] 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.

## Résumé :

Le traitement des effluents contenant des charges polluantes, en particulier les colorants et les substances inorganiques représentent un intérêt crucial pour la réglementation mondiale. Ainsi, afin de répondre à cette problématique, le procédé d'adsorption est devenu l'un des techniques les plus utilisées pour la rétention des polluants des eaux usées. De sorte que l'utilisation des biosorbants modifiés a suscité une attention considérable dans l'augmentation des taux d'adsorption par rapport aux biosorbants naturels. L'objectif de ce travail porte sur l'étude d'adsorption par la technique d'extraction liquide solide de colorant du Vert Malachite en milieu aqueux, en utilisant un biosorbant magnétique de fruits de la plante « Casuarina Equisetifolia » Le matériau préparé a été caractérisé par IFTR, ATG. L'adsorption a été étudiée sous l'influence de certains paramètres (pH du milieu, temps de contact, concentration en colorant...). Afin de renforcer nos résultats de recherche, nous avons étudié les isothermes de Freundlich, Langmuir, Sips..., les cinétiques d'adsorption et les mécanismes de diffusion avec différents modèles mathématiques, ainsi que l'aspect thermodynamique de l'adsorption. Il ressort de l'ensemble de ces résultats des travaux que le biosorbant magnétique a montré une efficacité importante d'élimination de colorant VM, avec un taux d'extraction de plus de 95%. Ceci nous ramène à dire que l'extraction par biosorbants modifiés est devenue une étape clé dans les procédés d'élimination des polluants des eaux usées.

**Mots clés :** Adsorption, extraction magnétique, Vert Malachite, Biosorbant magnétique, Cinétique, Thermodynamique, Isothermes.

## Abstract:

The treatment of effluents containing pollutant loads, in particular dyes and inorganic substances, is becoming of great interest for global regulations. Thus, in order to respond to these problems, the adsorption process has become among the most common techniques for the retention of these pollutants from wastewater. So the use of modified biosorbents has attracted considerable attention in increasing adsorption rates compared to natural biosorbents. The objective of this work concerns the study of adsorption by the solid liquid extraction technique of Malachite Green dye in an aqueous medium, using a magnetic biosorbent from fruits of the "Casuarina equisetifolia" plant. The prepared material was characterized by IFTR, ATG for the identification of its structures. Adsorption was studied under the influence of certain parameters (pH of the medium, contact time, dye concentration, etc.). In order to strengthen our research results, we studied Freundlich, Langmuir, Sips, etc. isotherms, adsorption kinetics and diffusion mechanisms with different mathematical models, as well as the thermodynamic aspect of adsorption. It appears from all of these work results that the magnetic biosorbent showed significant efficiency in removing VM dye, with an extraction rate of more than 95%. Therefore, extraction by modified biosorbents has become a step key that improves the success of the process of removing pollutants in wastewater.

**Keywords:** Adsorption, magnetic extraction, Malachite Green, magnetic biosorbent, Kinetics, Thermodynamics, isotherms.

## الملخص :

أصبحت معالجة النفايات السائلة التي تحتوي على أحمال ملوثة، وخاصة الأصباغ والمواد غير العضوية، ذات أهمية كبيرة للأنظمة العالمية. ومن ثم، ومن أجل الاستجابة لهذه المشاكل، أصبحت عملية الامتزاز من بين التقنيات الأكثر شيوعاً لاحتجاز هذه الملوثات من مياه الصرف الصحي. ولذلك فإن استخدام المواد الماصة الحيوية المعدلة قد اجتذبت اهتماماً كبيراً في زيادة معدلات الامتزاز مقارنة بالمواد الماصة الحيوية الطبيعية. يتعلق الهدف من هذا العمل بدراسة الامتزاز بواسطة تقنية استخلاص السائل الصلب لصبغ الملكيت الأخضر في وسط مائي باستخدام ممتز حيوي مغناطيسي من ثمار نبات «Casuarina Equisetifolia» تم تشخيص المادة المحضرة بواسطة IFTR ، ATG لخصائص التعرف على هيكلها. تمت دراسة الامتزاز تحت تأثير بعض العوامل (الرقم الهيدروجيني للوسط، زمن التلامس، تركيز الصبغة... الخ) من أجل تعزيز نتائج بحثنا، قمنا بدراسة متساوي الحرارة فروندليتش، لانجميور، سيبس، وما إلى ذلك، وحركية الامتزاز وآليات الانتشار مع نماذج رياضية مختلفة، فضلاً عن الجانب الديناميكي الحراري للامتزاز. يظهر من كل هذه النتائج أن الماص الحيوي المغناطيسي أظهر كفاءة كبيرة في إزالة صبغة VM ، بنسبة استخلاص تزيد عن 95% ، لذلك أصبح الاستخلاص بالمواد الماصة الحيوية المعدلة خطوة أساسية تعمل على تحسين نجاح عملية الإزالة للملوثات في مياه الصرف الصحي.

الكلمات المفتاحية: إمتزاز، الاستخلاص المغناطيسي، أخضر الملكيت، ممتز مغناطيسي، الحركية، الديناميكية الحرارية، متساويات الحرارة.