

# THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Géo Bio-diversité et Patrimoine Naturel.

Discipline : Chimie Physique.

Spécialité : Chimie Analytique et Environnement.

Présentée et soutenue le 26/07/2022 par :

**Lahoucine BRINI**

**Synthèse et caractérisation de feuilles d'héliotrope modifié pour l'adsorption des polluants organiques à partir de milieux aqueux**

## JURY

Abderrahim EL HOURCH	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat.	Président
Mohamed ACHAB	PES, Université Mohammed V, Institut Scientifique - Rabat.	Rapporteur / Examineur
Abdelillah SHAIM	PES, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences – Kénitra.	Rapporteur / Examineur
Adnane EL HAMIDI	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat.	Rapporteur / Examineur
Abdellah BENZAOUAK	PA, Université Mohammed V, Ecole National d'art et Métiers - Rabat.	Invité
Mohamed ARAHOU	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat.	Co-Encadrant
Mohammed FEKHAOUI	PES, Université Mohammed V, Institut Scientifique - Rabat.	Directeur de Thèse

Année Universitaire : 2021/2022

## **DEDICACE**

*Je dédie cet événement marquant de ma vie à la mémoire de  
mon père disparu.*

*J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie  
cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part  
d'un fils qui a toujours prié pour le salut de son âme.*

*Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde*

*!*

*Mes remerciements sincères s'adressent à ma mère et mon  
oncle et mes sœurs et pour leur soutien indéfectible qu'ils ont su  
m'apporter tout au long de mes études et en particulier pendant  
cette thèse.*

## Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein de l'Equipe Geobio Diversité et Patrimoine naturel, Laboratoire Zoologie et Ecologie Animal (**LZEA**) à l'Institut Scientifique de l'Université Mohammed V de Rabat. Je tiens à remercier les membres de laboratoire pour l'intérêt qu'ils ont manifesté au cours de la réalisation de ce travail.

Je remercie chaleureusement, Monsieur le **Professeur Mohammed Fekhaoui**, mon Directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordé en acceptant d'encadrer ce travail doctoral et d'avoir partagé son expérience en me transmettant des conseils pertinents, sa disponibilité, ses remarques critiques de mon travail lors des nombreuses et fructueuses discussions. Je lui suis profondément reconnaissant de m'avoir conseillé et de m'avoir formé au métier de chercheur. Ce travail est pour moi l'occasion de vous exprimer ma profonde gratitude tout en vous témoignant mon respect.

Je tiens à remercier Monsieur **EL HOURCH Abderrahim**, Professeur à la Faculté des Sciences rabat, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur **Achab Mohamed**, Professeur à l'Institut Scientifique Rabat, Monsieur **Abdelillah Shaim**, Professeur à la Faculté des Sciences Kénitra et Monsieur **EL HAMIDI Adnane**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir accepté la lourde tâche d'être rapporteurs de ce travail, tâche qu'ils ont accomplie avec bienveillance.

Je remercie vivement les professeurs **Abdellah Benzaouak**, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Rabat, de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et de participer à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur **Mohamed Arahou**, Professeur à l'Institut Scientifique Rabat, pour son aide constante, ses encouragements et son soutien permanent.

Je tiens à associer à mes remerciements tous les doctorants, ex-doctorants m'ayant apporté leur soutien ou leur compagnie (**Dr. Abdelghani Hsini, Dr. Yassine Naciri, Dr. Mouatamid El Hazzat, Khalihana H'maida, Aziz Boulahya, Siham Driouech, et Loubna Rachidi**). Merci, les ami(e)s !!!

Je suis infiniment reconnaissante à tous mes amis de m'avoir encouragé et soutenu pendant toutes ces années, sans jamais faillir. Tout d'abord je remercie **Younes Maiouhel, Omar Bouzid, Brahim Lytte, El Arbi Bounila, Abderrahmane Ilyasse, et Mbark Hamadi** qui n'ont jamais arrêté de croire en moi et qui ont partagé toutes mes galères, mes doutes et mes angoisses, mais aussi mes joies et mes bonnes surprises.

Enfin je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

*« Tout nous paraît impossible, jusqu'à ce qu'on le fasse... »*

## Résumé

Cette étude porte sur l'élimination de deux colorants synthétiques, cristal violet (CV) et Orange G (OG) par deux adsorbants d'origine des feuilles d'héliotrope : Arginine@Feuilles d'héliotrope (Arg@FH) et Polyaniline@Feuilles d'héliotrope (PANI@FH). La caractérisation de ces adsorbants est réalisée par différentes techniques analytiques (MEB, IRFT, ATD-ATG).

Les tests d'adsorption sont effectués en faisant varier la masse de l'adsorbant, la concentration initiale de l'adsorbat, le temps de contact, le pH de la solution et la température de la réaction. Les résultats expérimentaux de l'adsorption du colorant CV par Arg@FH et du colorant OG par PANI@FH montrent que l'élimination des polluants a une forte dépendance du pH de l'adsorbat et de la masse de l'adsorbant. Le processus d'adsorption des deux colorants suit le modèle du pseudo-second ordre et les équilibres sont parfaitement décrits par les isothermes de Langmuir. L'étude thermodynamique révèle que les réactions d'adsorption sont des réactions spontanées. L'adsorption du colorant Orange G(OG) est de nature endothermique tandis que celui du Cristal Violet (CV) est exothermique.

La régénération de PANI@FH est possible et peut atteindre quatre cycles adsorption/désorption. Finalement, les résultats obtenus révèlent que les adsorbants à base de feuilles d'héliotrope ont une meilleure action d'adsorption sur les colorants synthétiques.

### **Mots clés :**

Adsorption ; Arginine@Feuilles d'héliotrope ; Polyaniline@Feuilles d'héliotrope ; Orange G ; Cristal Violet.

## Abstract

This study deals with the removal of two synthetic dyes, Crystal Violet (CV) and Orange G (OG) by two adsorbents of heliotrope leaves origin: Arginine@Heliotrope leaves (Arg@HL) and Polyaniline@Heliotrope leaves (PANI@HL). The characterization of these adsorbents is carried out by different analytical techniques (SEM, FTIR, TDA-TGA).

Adsorption tests were performed by ranging the mass of the adsorbent, the initial adsorbate concentration, the contact time, the solution pH and the temperature. The experimental results of the adsorption of CV and OG dyes onto Arg@HL and PANI@HL, respectively, show that the removal of pollutants has a strong dependence on the pH of the adsorbate and the mass of the adsorbent. The adsorption process of both dyes follows the pseudo-second order model and the equilibria are perfectly described by Langmuir isotherms. The thermodynamic study reveals that the adsorption reactions are spontaneous reactions. The adsorption of Orange G (OG) dye is endothermic in nature while that of Crystal Violet (CV) is exothermic.

The PANI@HL regeneration is possible and can reach four adsorption/desorption cycles. Finally, the results obtained reveal that heliotrope leaf adsorbents have a better adsorption action on synthetic dyes

### **Keywords:**

Adsorption ; Arginine Heliotrope leaves ; Polyaniline@Heliotrope leaves; Orange G dye; Cristal Violet dye.

## TABLE DE MATIERE

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE..... 1

Références..... 4

### **PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE..... 7**

#### **Chapitre I.1 : Polluants organiques : Propriétés physicochimiques, Impacts environnementaux et Traitements ..... 8**

I.1.1 COLORANTS SYNTHETIQUES ----- 8

I.1.1.1 Structure Chimique..... 8

I.1.1.2 Classification des Colorants ..... 9

I.1.1.2.1. Classification Chimique ..... 9

I.1.1.2.2. Classification Tinctoriale.....12

I.1.1.2.2.a Les Colorants Acides ou Anioniques .....12

I.1.1.2.2.b Les Colorants Basiques ou Cationiques .....12

I.1.1.2.2.c Les Colorants Dispersés.....12

I.1.1.2.2.d Pigments.....13

I.1.1.3. Toxicité des Colorants .....13

I.1.1.3.1. Les dangers à court terme.....13

I.1.1.3.2. Les dangers à long terme.....14

I.1.2. LES PROCÉDES DE TRAITEMENT DES EAUX CHARGES EN COLORANTS----- 15

I.1.2.1 Procédés Chimiques .....15

I.1.2.1.1 Précipitation Chimique.....15

I.1.2.1.2 Procédés d'Oxydation Classique .....16

I.1.2.1.3 Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) .....16

I.1.2.1.4 Les Avantages et Inconvénients des Procédés Chimiques .....16

I.1.2.2 Procédés Physicochimiques .....	17
I.1.2.2.1 Coagulation-Floculation.....	17
I.1.2.2.2 Filtration Membranaire .....	18
I.1.2.2.3 Echange d'Ions.....	18
I.1.2.2.4 Adsorption .....	18
I.1.2.2.5 Les Avantages et Inconvénients des Procédés Physico-chimiques .....	19
<b>Chapitre I.2 : Généralités sur le phénomène d'adsorption .....</b>	<b>20</b>
I.2.1 GENERALITES SUR ADSORPTION -----	20
I.2.1.1 Définition.....	20
I.2.1.2 Types d'Adsorption .....	20
I.2.1.2.1 Adsorption Physique ou (Physisorption) .....	20
I.2.1.2.2 Adsorption Chimique ou Chimisorption .....	20
I.2.1.3 Cinétique et Capacités d'Adsorption.....	21
I.2.1.3.1 La Cinétique d'Adsorption .....	21
I.2.1.3.1.1 Modèle du Pseudo-Premier Ordre.....	21
I.2.1.3.1.2 Modèle du Pseudo-Second Ordre.....	22
I.2.1.3.1.3 Modèle de Weber et Morris (modèle de diffusion intra particulaire).....	22
I.2.1.3.2 La Capacité d'Adsorption.....	23
I.2.1.4. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	24
I.2.1.5.1. Modèle de Langmuir .....	24
I.2.1.5.2. Modèle de Freundlich .....	25
I.2.1.6. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption .....	26
<b>Chapitre I.3 : Les ADSORBANTS .....</b>	<b>29</b>
I.3.1 BIO-ADSORBANTS -----	29
I.3.1.1 Introduction .....	29
I.3.1.2. Propriétés des Biosorbants .....	30
I.3.1.2.a. Propriétés Chimiques des Biosorbants .....	30

I.2.1.2.b Propriétés Physiques des Biosorbants.....	31
I.3.2. LES POLYMERES CONDUCTEURS -----	32
I.3.2.1 Généralités sur les Polymères.....	32
I.3.2.3 Polyaniline (PANI) .....	33
I.3.2.3 La Synthèse de PANI.....	34
I.3.2.3.a Synthèse par Voie Chimique.....	35
I.3.2.3.b Synthèse par Voie Electrochimique .....	35
I.3.2.4 Application de PANI en Adsorption.....	36
<b>PARTIE II : Procédures Expérimentales et Techniques</b>	
<b>de Caractérisation .....</b>	<b>38</b>
II.1. INTRODUCTION -----	38
II.2 PRODUITS UTILISES -----	38
II.3 PREPARATION DES ADSORBANTS -----	38
II.3.1 Synthèse d'Arginine@feuilles d'héliotrope (Arg@FH) .....	38
II.3.2 Préparation du composite polyaniline@feuilles d'héliotrope (PANI@FH) .....	39
II.4. DISPOSITIF EXPERIMENTAL-----	39
II.5. APPAREILLAGE-----	40
II.5.1 Spectroscopie UV-Visible .....	40
II.4.2 pH-métrie.....	41
II.5. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS -----	41
II.5.1. Microscope Électronique à Balayage (MEB) couplé à la microanalyse EDS .....	41
II.5.1.1. Principe de Fonctionnement.....	41
II.5.1.2. Appareillage.....	42
II.5.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) .....	42
II.5.2.1. Principe de la Spectroscopie IR.....	42
II.5.2.1. Appareillage.....	43

II.5.3. Analyse thermique (ATD/TG).....	43
II.5.3.1. Principe.....	43
II.5.3.2. Appareillage .....	44
II. 5.4. Point de charge zéro (PZC).....	44
Références .....	45

## **PARTIE III : Résultats et Discussion ..... 51**

### **Chapitre III.1 : Rétention du Colorants Cristal violet (CV) par le composite Arginine@feuilles d'héliotrope (Arg@FH)..... 52**

III.1.1. INTRODUCTION -----	52
III.1.2. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ADSORBANT ARG@FH-----	52
III.1.2.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	52
III.1.2.2. Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).53	
III.1.2.3. Analyse thermique du composite Arg@FH .....	55
III.1.3. RETENTION DU CRISTAL VIOLET PAR LE COMPOSITE ARGININE@FEUILLES D'HELIOTROPE (ARG@FH)-----	56
III.1.3.1. Effet de la quantité de l'adsorbant.....	57
III.1.3.2. Effet du temps de contact - Cinétique d'adsorption. ....	58
III.1.3.3. Effet du pH de la solution .....	60
III.1.3.4. Effet de la concentration initiale - Isotherme d'adsorption.....	61
III.1.3.5. Effet de la température - Paramètres thermodynamiques .....	64
III.1.4. CONCLUSION-----	66

### **Chapitre III.2 : Rétention du Colorants Orange G (OG) par le composite Polyaniline@feuilles d'héliotrope (PANI@FH)..... 67**

III.2.1. INTRODUCTION -----	67
III.2.2. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ADSORBANT PANI@FH-----	67
III.2.2.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	67
III.2.2.2. Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF). .....	70

III.2.3. RETENTION DU ORANGE G PAR LE COMPOSITE POLYANILINE@FEUILLES D'HELIOTROPE (PANI@FH) -----	71
III.2.3.1. Effet de la quantité de l'adsorbant .....	71
III.2.3.2. Effet du pH de la solution.....	72
III.2.3.3. Effet du temps de contact - Cinétique d'adsorption.....	74
III.2.3.4. Effet de la concentration initiale - Isotherme d'adsorption .....	77
III.1.3.5. Effet de la température - Paramètres thermodynamiques .....	80
III.2.3.6. Régénération du composite PANI@FH après adsorption de OG .....	82
III.2.4. CONCLUSION -----	83
Références .....	85
CONCLUSION GENERALE.....	89

## LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLS

**Arg@HF** : Arginine@ feuilles d'héliotrope

**PANI@FH** : Polyaniline@feuilles d'héliotrope

**C** : Constante représentative de la quantité adsorbée

**C<sub>0</sub>**: Concentration initiale

**CA** : Coquille d'amande

**C<sub>e</sub>**: Concentration résiduelle en solution à l'équilibre d'adsorption

**EDS**: Energy-dispersive X-ray spectroscopie

**IRTF** : Infrarouge à transformée de Fourier

**k<sub>1</sub>**: Constante de vitesse de premier ordre

**k<sub>2</sub>**: Constante de vitesse de deuxième ordre

**K<sub>d</sub>**: Constante de distribution d'adsorption

**K<sub>r</sub>**: Constante de Freundlich liée à la capacité d'adsorption

**k<sub>int</sub>**: Constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire

**K<sub>L</sub>**: constante liante de Langmuir

**K<sub>T</sub>**: Constante d'équilibre

**m** : Masse de l'adsorbant

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**nf**: Constante de Freundlich liée à l'affinité

**OG** : Orange G

**CV** : Cristal Violet

**PANI**: Polyaniline

**PPy**: Polypyrrole

**PTh** : Polythiophène

**PZC** : Point zéro charge

**Q<sub>e</sub>**: Quantité adsorbée à l'équilibre

**Q<sub>m</sub>**: Quantité maximale adsorbée

**Q<sub>t</sub>**: Quantité adsorbée à l'instant t (min)

**R(m/v)** : Rapport (masse de l'adsorbant/Volume de la solution)

**R** (8,314 J/mol.K) : Constante des gaz parfaits

**R<sup>2</sup>**: Coefficient de corrélation

**R(%)** : Rendement d'adsorption

**T** : Température de la solution

**t**: Temps de contact

**V** : Volume de la solution

**ΔG°** : Energie libre d'adsorption

**ΔH°** : Enthalpie d'adsorption

**ΔS°** : Entropie d'adsorption

**λ<sub>max</sub>** : Longueur d'onde maximale

**POA** : Procédés d'Oxydation Avancée

**PC** : Polymères conducteurs

## LISTE DES FIGURES

Figure I.1. 1 Structure de l'azobenzène .....	10
Figure I.1. 3 Structure des indigoïdes .....	10
Figure I.1. 4 Structure de xanthène.....	11
Figure I.1. 5 Structure de phtalocyanine.....	11
Figure I.1. 6 Structure de colorants nitrosés.....	12
Figure I.1. 7 Dangers des rejets textiles .....	13
Figure I.2. 1 Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	25
Figure I.2. 2 Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich .....	26
Figure I.3. 1 Structures chimiques des principales familles de polymères conducteurs	33
Figure I.3. 2 Structures chimiques de différentes formes de polyaniline .....	34
Figure II. 1 Montage expérimental utilisé pour l'étude de l'adsorption en mode statique .....	40
Figure II. 2 Principe de fonctionnement du MEB .....	42
Figure III.1. 1 Images MEB de Arginine@feuilles d'héliotrope (a, b) avant et (c) après adsorption CV.....	53
Figure III.1. 2 Spectres FTIR de Arginine@feuilles d'héliotrope (Arg@FH) et de feuilles d'héliotrope Arg chargées de CV (Arg@FH -CV).....	54
Figure III.1. 3 Thermogrammes DSC/ATG de Arg@FH avant et après adsorption du colorant CV .....	56
Figure III.1. 4 Adsorption du colorant CV en fonction de la dose d'Arg@FH ( $C_0=20$ $\text{mg.L}^{-1}$ , temps d'adsorption=240 min, $T=298$ K et $\text{pH}=6$ ). .....	58
Figure III.1. 5 Courbes d'ajustement non linéaire des modèles du PPO et du PSO (a) et courbe linéaire de DIP (b) pour l'adsorption de CV par composite Arg@FH.....	59

Figure III.1. 6 Influence du pH sur l'efficacité de l'adsorption du colorant CV en présence de FH et Arg@FH ( $C_0=20$ mg/L, temps d'adsorption=240 min, quantité d'adsorbant= $0,75$ g.L <sup>-1</sup> et T= 298 K). L'encart représente le PZC de FH et Arg@FH .....	61
Figure III.1. 7 Courbes d'isothermes non linéaires de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de CV sur l'Arg@FH.....	62
Figure III.1. 8 Variations de LnKd en fonction de 1/T pour l'adsorption du CV sur le composite BTCA-Arg@FH .....	65
Figure III.2. 1 Images MEB de FH (a), PANI@FH (b), PANI@FH -OG (c). Analyse élémentaire EDS de FH (d), PANI@FH (e) et PANI@FH -OG (f).....	69
Figure III.2. 2 Spectre IR-TF de (a) FH, (b) PANI@FH, (C) PANI@FH-OG .....	71
Figure III.2. 3 Adsorption du colorant OG en fonction (a-b) de la dose de PANI@FH ( $C_0 = 50$ mg.L <sup>-1</sup> , temps d'adsorption = 3 h, T = 298 K et pH = 5), (c) du pH initial ( $C_0 = 50$ mg.L <sup>-1</sup> , temps d'adsorption = 3 h, concentration de l'adsorbant = $0,75$ g.L <sup>-1</sup> et T = 298 K), (d) courbe PZC du composite PANI@FH, (e) présentation schématique du mécanisme d'adsorption proposé .....	74
Figure III.2. 4 (a) Courbes d'ajustement non linéaire des modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre et (b) Graphique linéaire de diffusion intra-particulaire de Weber-Morris pour l'adsorption de OG par composite PANI@FH .....	76
Figure III.2. 5 Graphiques d'isothermes non linéaires de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du colorant OG sur le composite PANI@FH.....	78
Figure III.2. 6 Graphique pour déterminer les paramètres thermodynamiques.....	81
Figure III.2. 7 Test de recyclabilité du PANI@FH pour l'élimination du colorant OG ...	82

## **LISTE DES TABLEAUX**

Tableau I. 1 Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	9
Tableau I. 2 les avantages et inconvénients de procédés chimiques.....	17
Tableau I. 3 Avantages et inconvénients des procédés physico-chimiques.....	19
Tableau I. 4 les caractéristiques générales des deux types d'adsorption.....	21
Tableau III. 1 Paramètres des modèles PFO, PSO et IPD pour l'adsorption de CV sur le composite Arg@FH en milieu aqueux.....	59
Tableau III. 2 Paramètres de régression non linéaire des modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de CV sur le réseau Arg@FH.....	63
Tableau III. 3 Comparaison des capacités maximales d'adsorption de Arg@FH pour l'élimination du CV et d'autres adsorbants abordés dans les études publiées précédemment.....	63
Tableau III. 4 Les valeurs des paramètres thermodynamiques liés à l'adsorption du colorant CV sur Arg@FH.....	65
Tableau III. 5 Paramètres des modèles PPO, PSO et DIP pour l'adsorption de OG sur le composite PANI@FH en milieu aqueux.....	77
Tableau III. 6 Paramètres de régression non linéaire des modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption d'OG sur l'Arg@FH.....	78
Tableau III. 7 Comparaison des capacités maximales d'absorption du PANI@FH pour l'élimination de l'OG et d'autres adsorbants abordés dans les études publiées précédemment.....	79
Tableau III. 8 Les valeurs des paramètres thermodynamiques liés à l'adsorption du colorant OG sur PANI@FH.....	81

## INTRODUCTION GENERALE

La pollution reste un grand problème environnemental, notamment la contamination de l'eau par les rejets industriels. Cette pollution a un effet néfaste grave sur l'environnement et la santé humaine. L'industrie textile est l'un des plus grands utilisateurs de colorants et représente 70 % de son marché, qui génère environ mille milliards de dollars, représente 7 % du total des exportations mondiales et emploie environ 35 millions de personnes dans le monde [1,2].

Les industries textiles rejettent la plus grande quantité d'effluents de colorants, soit près de la moitié des effluents de colorants disponibles dans le monde [3].

La coloration est une phase essentielle de la fabrication des textiles. La méthode consiste en des techniques d'encollage, de désencollage, d'apprêtage, de blanchiment, de mercerisage, de teinture, d'impression et de finition. Les industries textiles sont associées au rejet d'énormes quantités d'eaux usées de teinture qui résultent du lavage des textiles, des tissus colorés ou imprimés. Les rapports indiquent que 40 000 colorants synthétiques industriels génèrent 450 000 tonnes (t) de colorants par an [4]. Le rejet de telles quantités avec de fortes charges de différents colorants a des effets néfastes sur les animaux aquatiques, les plantes et la santé humaine [5]. Les colorants azoïques sont les colorants les plus polyvalents et représentent jusqu'à 50 % de la production annuelle [6]. Ils ont été largement utilisés dans de nombreux domaines technologiques à ce jour, dans différents secteurs tels que le secteur textile, le cuir, la fabrication du papier, l'alimentation, la photographie couleur, les produits pharmaceutiques et médicaux, les cosmétiques, les couleurs pour la coloration du bois, les cheveux, la recherche agricole, la recherche chimique et biologique, les panneaux de récolte de la lumière et les cellules photoélectriques...[7].

Par conséquent, l'élimination efficace de ces polluants des eaux usées par des moyens économiques est hautement souhaitable [7]. Les techniques de traitement les plus couramment utilisées sont l'électrodialyse, la précipitation chimique, l'échange d'ions et la réduction électrochimique [8,9]. Cependant, ces techniques présentent de nombreux

inconvenients, tels que leur coût élevé, l'élimination incomplète des polluants et leur potentiel limité en termes d'application pratique [10,11].L'adsorption est considérée comme l'approche la plus polyvalente pour l'élimination des contaminants aqueux, en raison de son coût d'exploitation et de maintenance minimal, de son efficacité à déduire rapidement les polluants et de l'absence de production de boues [12,13].Mais tous ces avantages sont étroitement liés à la nature du matériau adsorbant utiliser dans les processus d'adsorption des colorants. Ainsi, un matériau adsorbant facilement disponible et nécessitant un processus de préparation simple renforcera les avantages du processus d'adsorption et recommandera cette méthode pour une éventuelle utilisation à grande échelle [14].

C'est la raison pour laquelle, ces dernières années, de nombreux matériaux adsorbants obtenus à partir de matériaux naturels (tels que les minéraux argileux) [15], déchets et sous-produits agricoles (par exemple, déchets de café, bagasse de canne à sucre, pelures agricoles) [16], ou des déchets et sous-produits industriels (tels que l'oxyde d'aluminium, les cendres volantes, les matières plastiques, etc.) [17], ont été proposés dans la littérature pour l'élimination par adsorption de molécules de colorants ioniques et non ioniques à partir de solutions aqueuses. Parmi les adsorbants testés, les matériaux à base de feuilles ont fait l'objet d'une attention accrue, principalement parce qu'ils sont bon marché, disponibles en grandes quantités dans presque toutes les régions du monde, ne nécessitent que quelques étapes de préparation et, dans de nombreux cas, n'ont pas d'autre utilisation. En outre, l'utilisation de matériaux à base de feuilles comme sorbants pour la sorption des colorants des effluents aquatiques peut réduire considérablement la quantité de déchets produits, en accord avec les principes de l'économie circulaire [14].

Récemment, les polymères conducteurs tels que la polyaniline, le polythiophène et le polypyrrole ont été classés comme des adsorbants efficaces pour le traitement des eaux usées contenant des ions Cr(VI) et colorants.En raison de leur facilité de préparation, de leur non-toxicité, de leur grande stabilité, de leur nature poreuse, de leur bonne aptitude à l'adsorption, de leur simplicité de dopage/dédopage, de leur faible coût et de leurs propriétés d'échange d'ions.Parmi les différents polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) et ses composites se sont avérés être les matériaux adsorbants les plus fiables et les plus efficaces pour l'adsorption des colorants dans les eaux usées [18,19]

Cette thèse se concentre sur l'élimination des polluants aqueux de l'eau et des eaux usées. De plus, la variété des matériaux à base de feuilles, les composites à base de PANI et acide aminé sont discutés pour le traitement d'une diversité de polluants. De plus, les mécanismes d'adsorption pour l'élimination des polluants sont discutés pour chaque type d'adsorbant ainsi que pour chaque catégorie de polluants.

## Références

- [1] N. NekoueiMarnani, A. Shahbazi, A novel environmental-friendly nanobiocomposite synthesis by EDTA and chitosan functionalized magnetic graphene oxide for high removal of Rhodamine B: Adsorption mechanism and separation property, *Chemosphere*. 218 (2019) 715–725. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.109>.
- [2] E. Noman, A. Al-Gheethi, R.M.S.R. Mohamed, B.A. Talip, Myco-Remediation of Xenobiotic Organic Compounds for a Sustainable Environment: A Critical Review, *Top Curr Chem (Z)*. 377 (2019) 17. <https://doi.org/10.1007/s41061-019-0241-8>.
- [3] D.A. Yaseen, M. Scholz, Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (2019) 1193–1226. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>.
- [4] E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environment International*. 30 (2004) 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>.
- [5] T. Fazal, A. Mushtaq, F. Rehman, A. Ullah Khan, N. Rashid, W. Farooq, M.S.U. Rehman, J. Xu, Bioremediation of textile wastewater and successive biodiesel production using microalgae, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 82 (2018) 3107–3126. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.029>.
- [6] S.R. Dave, T.L. Patel, D.R. Tipre, Bacterial Degradation of Azo Dye Containing Wastes, in: S.N. Singh (Ed.), *Microbial Degradation of Synthetic Dyes in Wastewaters*, Springer International Publishing, Cham, 2015: pp. 57–83. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-10942-8\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-10942-8_3).
- [7] P. Kharazi, R. Rahimi, M. Rabbani, Copper ferrite-polyaniline nanocomposite: Structural, thermal, magnetic and dye adsorption properties, *Solid State Sciences*. 93 (2019) 95–100. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.05.007>.
- [8] L.A.M. Ruotolo, J.C. Gubulin, A factorial-design study of the variables affecting the electrochemical reduction of Cr(VI) at polyaniline-modified electrodes, *Chemical Engineering Journal*. 110 (2005) 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2005.03.019>.

- [9] B. Xie, C. Shan, Z. Xu, X. Li, X. Zhang, J. Chen, B. Pan, One-step removal of Cr(VI) at alkaline pH by UV/sulfite process: Reduction to Cr(III) and in situ Cr(III) precipitation, *Chemical Engineering Journal*. 308 (2017) 791–797. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.123>.
- [10] M. Bhaumik, A. Maity, V.V. Srinivasu, M.S. Onyango, Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution using polypyrrole/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanocomposite, *Journal of Hazardous Materials*. 190 (2011) 381–390. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.062>.
- [11] K. Selvi, Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon, *Bioresource Technology*. 80 (2001) 87–89. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00068-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00068-2).
- [12] B. Ou, J. Wang, Y. Wu, S. Zhao, Z. Wang, Efficient removal of Cr (VI) by magnetic and recyclable calcined CoFe-LDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> via the synergy of adsorption and photocatalysis under visible light, *Chemical Engineering Journal*. 380 (2020) 122600. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122600>.
- [13] H. Liang, B. Song, P. Peng, G. Jiao, X. Yan, D. She, Preparation of three-dimensional honeycomb carbon materials and their adsorption of Cr(VI), *Chemical Engineering Journal*. 367 (2019) 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.121>.
- [14] L. Bulgariu, L.B. Escudero, O.S. Bello, M. Iqbal, J. Nisar, K.A. Adegoke, F. Alakhras, M. Kornaros, I. Anastopoulos, The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review, *Journal of Molecular Liquids*. 276 (2019) 728–747. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.001>.
- [15] S.S. Tahir, N. Rauf, Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, *Chemosphere*. 63 (2006) 1842–1848. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.033>.
- [16] I. Anastopoulos, G.Z. Kyzas, Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature, *Journal of Molecular Liquids*. 200 (2014) 381–389. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.11.006>.
- [17] S.-G. Wang, Y. Ma, Y.-J. Shi, W.-X. Gong, Defluoridation performance and mechanism of nano-scale aluminum oxide hydroxide in aqueous solution, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 1043–1050. <https://doi.org/10.1002/jctb.2131>.

- [18] Y. Xu, J. Chen, R. Chen, P. Yu, S. Guo, X. Wang, Adsorption and reduction of chromium(VI) from aqueous solution using polypyrrole/calcium rectorite composite adsorbent, *Water Research*. 160 (2019) 148–157.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.055>.
- [19] A. Nasar, F. Mashkoo, Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater—a review, *Environ Sci Pollut Res*. 26 (2019) 5333–5356.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-3990-y>.

---

## **PARTIE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

# Chapitre I.1 : Polluants organiques : Propriétés physicochimiques, Impacts environnementaux et Traitements

## I.1.1 Colorants synthétiques

Les colorants sont obtenus à partir d'éléments naturels tels que les extraits de plantes, de mûres, de fleurs, de fruits, de racines ou d'animaux. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries de textile, d'encre, de plastique, de cosmétique d'imprimerie, de l'agro-alimentaire et de la tannerie[1]. L'évolution de l'industrie des colorants a été liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Un colorant est une substance chimique est un produit capable d'absorber les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 800 nm (domaine du visible). La substance colorante est une substance chimique qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite et possède deux propriétés spécifiques, différentes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [2,3].

### I.1.1.1 Structure Chimique

Dans une molécule, les électrons possèdent une énergie associée à l'orbitale moléculaire qu'ils occupent. En général, les différents niveaux d'énergie électronique sont quantifiés très distants les uns des autres d'une façon que les transitions correspondantes mettent en jeu des énergies importantes de l'ordre de 400 kJ.mol<sup>-1</sup>[4]. Les molécules de colorants possèdent des groupes dits auxochromes ou groupes chromophores. Les chromophores sont distingués par la présence d'une suite de doubles liaisons conjuguées au sein de leur édifice moléculaire. Ils représentent la partie responsable de la couleur du composé.

Quant aux auxochromes, ils représentent la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support. Ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau. Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont donnés dans le **tableau I.1**.

**Tableau I. 1** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Groupe chromophores	Groupe auxochromes
AZO (-N=N-)	<b>Amino (-NH<sub>2</sub>)</b>
Nitroso (-NO ou -N-OH)	<b>Méthylamino (-NHCH<sub>3</sub>)</b>
Carbonyl (=C=O)	<b>Diméthylamino (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)</b>
Vinyl (-C=C-)	<b>Hydroxyl (-OH)</b>
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	<b>Alcoxyl (-OR)</b>

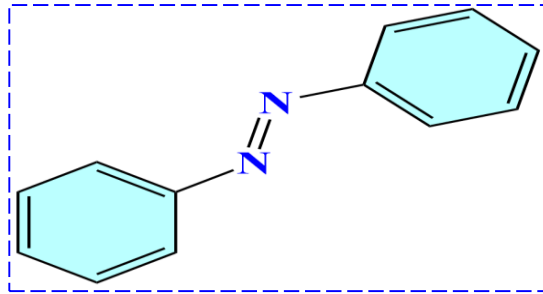
### I.1.1.2 Classification des Colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques (classification chimiques) et sur les méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale). Le classement d'après les structures chimiques s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. Cependant, les auxochromes définissent la classe tinctoriale [3,5].

#### I.1.1.2.1. Classification Chimique

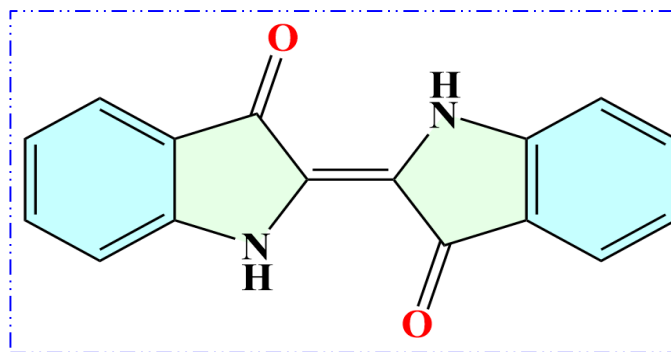
Ce type de colorant est classifié dans selon la nature du groupement du chromophore qui peut être issu de plusieurs catégories chimiques de colorants.

- ❖ **Les colorants azoïques** : ils sont reconnus par la présence du groupe fonctionnel azoïque (-N=N-) dans leurs structures. Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène (**figure. I.1.1**), sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo. Ces structures constituent le système électronique responsable de la couleur. Sur le plan de l'application, les colorants azoïques présentent plus de 50% de la production mondiale de colorants [6].



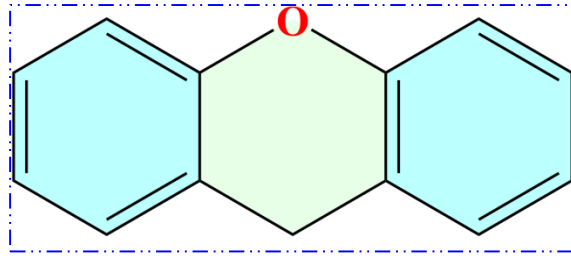
**Figure I.1. 1** Structure de l'azobenzène

- ❖ **Les colorants indigoïdes** : Ces colorants sont identifiés par la combinaison de deux molécules d'indoxyle avec déshydrogénation conduit à l'indigo. Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Leur formule chimique est  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  (**figure. I.1.2**).



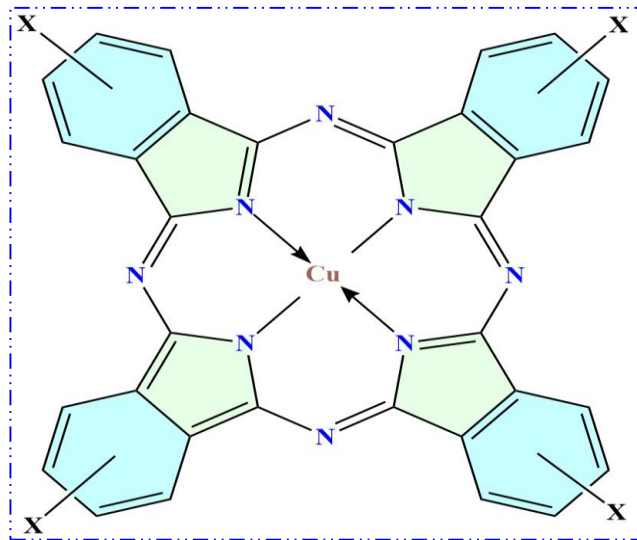
**Figure I.1. 2** Structure des indigoïdes

- ❖ **Les colorants xanthènes** : Les xanthènes sont des composés constituent d'un cycle pyrone de deux noyaux aryles liés par un atome d'oxygène. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Cette catégorie de colorants est souvent utilisée comme colorant en cosmétique, alimentaire, textile, papeterie et imprimerie.



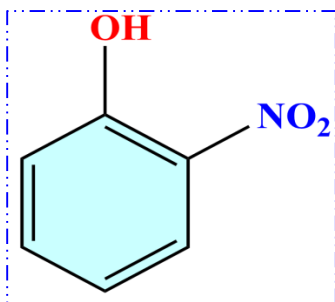
**Figure I.1. 3** Structure de xanthène

- ❖ **Les colorants phtalocyanines** : ils ont une structure complexe possédant un atome métallique central (**Figure I.1.4**). Ce type de colorant est obtenu par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [3,7].



**Figure I.1. 4** Structure de phtalocyanine

- ❖ **Les colorants nitrés et nitrosés** : Ces colorants forment une classe très limitée en nombre qui est relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) (**figure. I.1.5**) [8].



**Figure I.1. 5** Structure de colorants nitrosés

#### **I.1.1.2.2. Classification Tinctoriale**

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [7].

##### **I.1.1.2.2.a Les Colorants Acides ou Anioniques**

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres d'origine animale (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [3].

##### **I.1.1.2.2.b Les Colorants Basiques ou Cationiques**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres[9].

##### **I.1.1.2.2.c Les Colorants Dispersés**

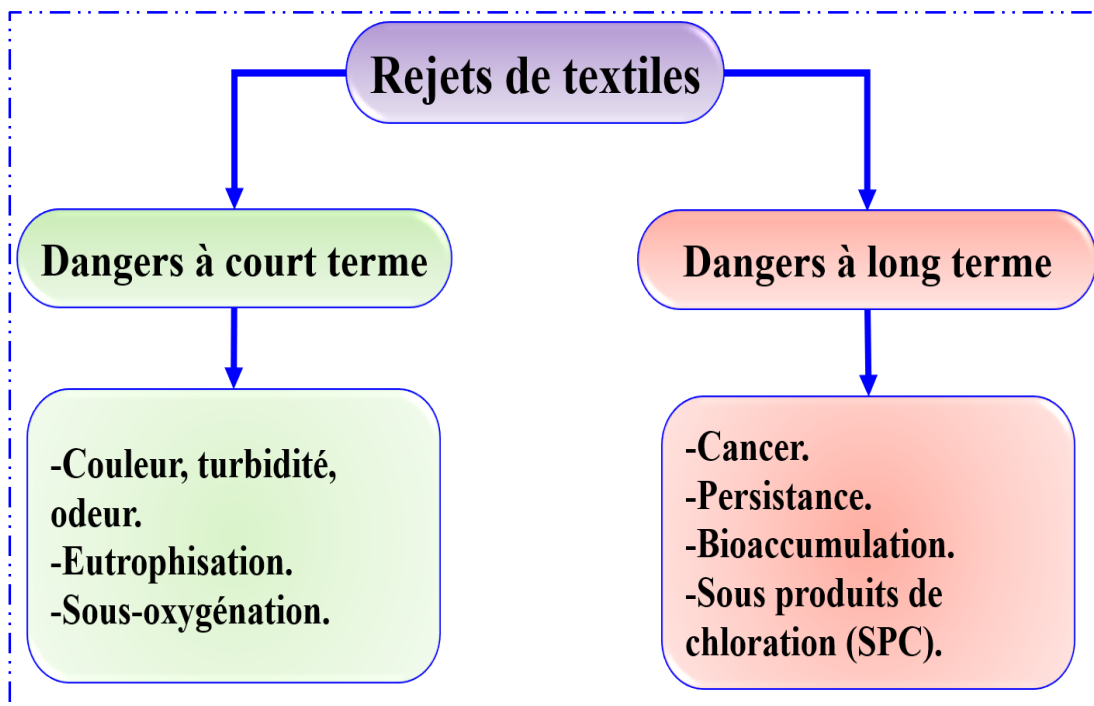
Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer[8].

#### I.1.1.2.2.d Pigments

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Etant donnés ces caractéristiques, ils ne peuvent être appliqués qu'en se fixant à la surface à l'aide d'un liant. Ils sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture.

#### I.1.1.3. Toxicité des Colorants

La présence de couleur et d'anneaux aromatiques sous forme d'amine aromatique dans les rejets de l'industrie textile, pose un problème pour l'environnement, car ces colorants sont dans la plupart du temps toxiques, non biodégradables et résistants à la destruction par les méthodes de traitement physico-chimiques classiques. On distingue deux types des dangers des rejets de textiles (**figure. I.1.6.**).



**Figure I.1. 6** Dangers des rejets textiles

#### I.1.1.3.1. Les dangers à court terme

- Eutrophisation : est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile,

et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces végétales aquatiques. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes[10].

- Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et coll [11], ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6} \text{g L}^{-1}$ . En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

#### **I.1.1.3.2. Les dangers à long terme**

- ❖ La persistance : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [11]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :
  - ❖ Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
  - ❖ Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
  - ❖ La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
  - ❖ Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.
- ❖ Bioaccumulation : désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telles que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables). Chez un même organisme,

cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-facteurs). Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistence) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus importante que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker[12].

- ❖ Cancer : Si la plupart des colorants ne sont pas directement toxiques, une portion significative de leurs métabolites[13]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes.

### **I.1.2. Les Procédés de Traitement des Eaux Chargés en Colorants**

Comme nous avons pu le voir auparavant, les colorants et le chrome sont toxiques. Des quantités plus ou moins importantes de ces polluants sont rejetées dans l'environnement. La réduction voire l'élimination de ces polluants sont nécessaires étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Les techniques de dépollution des eaux usées chargées en colorants ou en métaux lourds sont multiples et dépendent de la nature et des caractéristiques de la charge polluante. Dans les paragraphes suivants, seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants.

#### **I.1.2.1 Procédés Chimiques**

##### **I.1.2.1.1 Précipitation Chimique**

Cette méthode de traitement est généralement appliquée aux effluents fortement chargés en polluants métalliques (chrome par exemple). Ceux-ci sont généralement précipités sous forme d'hydroxydes, par élévation du pH mais, selon les procédés utilisés, la précipitation a lieu sous forme d'hydroxydes, de carbonates ou plus rarement, sous forme de sulfures. Par ailleurs, la précipitation ne suffit pas toujours à elle seule pour

réduire la concentration de ces polluants jusqu'aux seuils de rejets admissibles par les normes de qualité de l'eau [14]. De plus, le rendement de la précipitation est étroitement lié à la composition de l'effluent. Cette technique n'est utilisable que dans le cas d'eaux faiblement minéralisées et à forte concentration en métal.

#### **I.1.2.1.2 Procédés d'Oxydation Classique**

Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris les colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Ces procédés utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium ( $\text{NaClO}$ ), l'ozone ( $\text{O}_3$ ), ou encore le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), en présence ou non de catalyseur [15].

#### **I.1.2.1.3 Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA)**

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques qui consistent à dégrader les molécules de colorants en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  au moyen de l'UV en présence du peroxyde d'hydrogène. Ces POA regroupent les techniques qui peuvent dégrader les polluants organiques par oxydation via des procédés photocatalytiques susceptibles de développer des radicaux hydroxyles ( $\text{OH} \cdot$ ) dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels. En plus des systèmes UV-peroxydés, UV-ozone et du processus Photo-Fenton, qui ont largement démontré leur efficacité dans l'oxydation des composés organiques [16].

#### **I.1.2.1.4 Les Avantages et Inconvénients des Procédés Chimiques**

Le **tableau I.2** regroupe les principaux avantages et inconvénients de ces procédés chimiques.

**Tableau I. 2** les avantages et inconvénients de procédés chimiques

<b>Procédé</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>Précipitation</b>	Mise en œuvre relativement faible	Production de boue importante
<b>Hydrochlorite de sodium</b>	Elimination rapide des colorants ; coût très abordable ; manipulation simple	Production de sous-produits cancérigènes
<b>Ozone</b>	Bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants	Courte durée de vie ; produit relativement cher
<b>Peroxyde d'hydrogène</b>	Coût très abordable	Stabilité à l'eau pur, donc nécessité d'utiliser un catalyseur
<b>Réactif de Fenton</b>	Efficace pour l'élimination des colorants résistant à la biodégradation	Forte production de boue

### **I.1.2.2 Procédés Physicochimiques**

#### **I.1.2.2.1 Coagulation-Floculation**

Le but de ces procédés est de débarrasser les matières en suspension (MES) et les particules colloïdales. Il implique le plus souvent la dispersion d'un ou plusieurs produits chimiques qui déstabilisent les particules colloïdales et mène à la formation de microflocs. Le pontage de ces micros-flocs, grâce à l'ajout d'un adjuvant de floculation, forme des flocons plus denses et volumineux, et surtout plus facilement séparables. Une simple décantation ou une étape de flottation permet ensuite l'élimination des flocs formés[17].

Plusieurs travaux se sont intéressés à l'utilisation de cette technique pour réduire le pourcentage des colorants dans les eaux usées. Tan et al.[18], l'ont appliquée pour le traitement des colorants réactifs dans les effluents industriels en utilisant  $MgCl_2$  comme coagulant. Les résultats trouvés montrent l'influence du pH sur la coagulation. Un taux maximum d'élimination a été détecté à pH compris entre 10 et 11.

#### **I.1.2.2.2 Filtration Membranaire**

C'est une technique de séparation utilisant une membrane (couche mince), qui permet de séparer le mélange en deux milieux. Le mécanisme de séparation se base sur la différence de la matière à travers la membrane selon la différence de la taille des particules à séparer par rapport à l'ouverture de la membrane, ainsi que le transfert d'ions qui consiste à séparer les composantes du mélange par l'interaction ionique entre les ions de la membrane et ceux de la solution.

#### **I.1.2.2.3 Echange d'Ions**

L'échange d'ions est le procédé par lequel des ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenue dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de la même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions). Le procédé d'échange d'ions s'applique aussi bien aux effluents contenant des colorants et des ions métalliques[19].

L'échange d'ions est utilisé généralement pour éliminer les composés indésirables d'une solution sans changement de la concentration ionique totale ou le pH. En cas d'épuration d'effluent chargés en métaux nobles ou précieux, il peut être intéressant d'un point de vue financier de régénérer l'échangeur d'ions [20,21].

#### **I.1.2.2.4 Adsorption**

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. De nombreux matériaux ont montré des capacités considérables de rétention de ces polluants. Le charbon actif est parmi les adsorbants les plus utilisés. Sa surface spécifique importante riche en sites actifs permet d'adsorber la plupart des colorants [21]. Cependant, cette famille de matériaux

reste onéreuse et difficile à régénérer d'où la nécessité de trouver d'autres alternatives. D'autres recherches ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles ou synthétisés moins onéreuses pour l'extraction des colorants ou l'élimination et/ou réduction du chrome par adsorption.

### **I.1.2.2.5 Les Avantages et Inconvénients des Procédés Physico-chimiques**

Le **tableau I.3** résume les différentes méthodes physicochimiques de traitement contenant des ions métalliques et des colorants en milieu aqueux, ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients.

**Tableau I. 3** Avantages et inconvénients des procédés physico-chimiques

<b>Procédé</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>Coagulation-précipitation</b>	Coût très adorable ; mise en œuvre relativement simple	Production de boue importante ; faible sélectivité vis-à-vis des polluants
<b>Filtration membranaire</b>	Bonne capacité d'élimination des colorants et des cations métalliques	Risque de colmatage et coût élevé ; production de boue concentrée
<b>Echange d'ions</b>	Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et des colorants	Nécessité de régénérer la résine ; coût des solvants de régénération élevé
<b>Adsorption</b>	Très efficace pour l'élimination des polluants métalliques et des colorants	Coût relativement élevé ; nécessité de régénérer l'adsorbant

Ainsi, le procédé d'adsorption en utilisant les biosorbants devrait être plus favorisé pour sa disponibilité, son coût, son efficacité et aussi pour le principe de valorisation de ces matériaux.

# Chapitre I.2 : Généralités sur le phénomène d'adsorption

## I.2.1 Généralités sur Adsorption

### I.2.1.1 Définition

L'adsorption est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux. L'adsorption est un phénomène de surface, de nature physique ou chimique qui se déroule à l'interface adsorbat/adsorbant. Les molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. C'est un phénomène qui se fait assez rapidement et abouti à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restante en solution. Il s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides[22].

### I.2.1.2 Types d'Adsorption

Toute molécule ou atome qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison selon deux possibilités, physique ou chimique.

#### I.2.1.2.1 Adsorption Physique ou (Physisorption)

La physisorption, ou encore appelé l'adsorption de Van Der Waals, se produit sans modification de la structure moléculaire et à des basses températures, les molécules s'adsorbent sur la surface en monocouche ou multicouches avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20Kcal/mol[23]. Les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont des interactions physiques non-spécifiques. Ce mode d'adsorption est rapide et réversible.

#### I.2.1.2.2 Adsorption Chimique ou Chimisorption

La chimisorption est essentiellement le résultat de l'établissement de liaisons de types ioniques qui s'établissent entre les cations (ou anions) et les charges négatives (ou positives) de la surface des matériaux adsorbants en monocouche. L'ion ou l'atome ainsi fixé se situe à une distance très rapprochée de la surface du solide, et l'on tend à le considérer comme appartenant au solide[24]. Cette situation confère à ce type

d'adsorption spécifique une énergie élevée et le phénomène n'est plus réversible du point de vue thermodynamique.

**Tableau I. 4** les caractéristiques générales des deux types d'adsorption

Adsorption physique	Adsorption chimique
Formation de monocouche ou de multicouches.	Formation de monocouche seulement
Pas d'échange d'électrons.	Formation de liaisons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant par transfert d'électrons
Chaleur d'adsorption basse.	Chaleur d'adsorption élevée
Rapide, réversible.	Peut-être lente et irréversible
Non spécifique.	Très spécifique

### **I.2.1.3 Cinétique et Capacités d'Adsorption**

#### **I.2.1.3.1 La Cinétique d'Adsorption**

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques. Nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides.

##### **I.2.1.3.1.1 Modèle du Pseudo-Premier Ordre**

Dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_{eq}$ , et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant. Le modèle cinétique du premier ordre connu par l'équation de Lagergren[25], est de la forme suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (I.2.1)$$

Après intégration de l'équation entre les instants zéro et t on obtient respectivement leurs formes non linéaires et linéaires :

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (\text{I. 2. 2})$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (\text{I. 2. 3})$$

Avec

$q_e$  : la quantité du soluté adsorbée au temps d'équilibre (mg/g) ;

$q_t$  : la quantité du soluté adsorbé au temps t (mg/g) ;

$k_1$  : la constante de vitesse du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

#### **I.2.1.3.1.2 Modèle du Pseudo-Second Ordre**

Ce modèle est basé sur des hypothèses portant sur la chimisorption du processus d'adsorption et la négligence de la vitesse de désorption [26]. La vitesse cinétique au pseudo-second ordre peut être exprimée sous sa forme linéaire :

$$t/q_t = 1/K_2 \cdot q_{e,2}^2 + (1/q_{e,2}) \cdot t \quad (\text{I. 2. 4})$$

En posant  $h = K_2 \cdot q_{e,2}^2$ , l'équation (I. 2. 5) s'écrit comme suit:

$$t/q_t = 1/h + (1/q_{e,2}) \cdot t \quad (\text{I. 2. 5})$$

où  $K_2$  est la constante de vitesse du pseudo second ordre.  $q_t$  et  $q_{e,2}$  représentent respectivement la quantité adsorbée du soluté à l'instant t et la quantité maximale initialement adsorbée. L'entité h est la vitesse initiale d'adsorption. Les paramètres précités du modèle peuvent être obtenus à partir du tracé  $t/q_t$  en fonction de t.

#### **I.2.1.3.1.3 Modèle de Weber et Morris (modèle de diffusion intra particulaire)**

Le modèle de diffusion intra-particulaire est proposé par Weber et Morris[27,28]. Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{I. 2. 6})$$

Où

$k_{int}$  : est la constante de la diffusion intra particulaire en (mg/g min<sup>1/2</sup>).

C : est une constante (mg/g) qui fournit une indication sur l'épaisseur de la couche limite.

La courbe de ce modèle présente une multi-linéarité indiquant l'existence de plusieurs étapes. La première légèrement concave est attribuée au phénomène de diffusion à la surface externe du solide (adsorption instantanée) [29]. Dans la deuxième étape linéaire, l'adsorption est contrôlée par le phénomène de diffusion intra-particule (adsorption graduelle). La troisième étape représente un palier qui correspond à l'équilibre. La constante  $k_{int}$  est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

### **I.2.1.3.2 La Capacité d'Adsorption**

La capacité d'adsorption d'un adsorbant définit la quantité de polluants que le matériau peut adsorber pour des conditions opératoires déterminées[30]. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir d'adsorption d'un adsorbant.

La capacité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} = \frac{X}{m} \quad (\text{I. 2. 7})$$

Le taux d'élimination (la performance de la colonne) peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$R\% = \frac{Q_e}{Q_{total}} \times 100 \quad (\text{I. 2. 8})$$

Où :

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

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

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

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

#### **I.2.1.4. Modélisation des isothermes d'adsorption**

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relations non cinétiques que l'on nomme isothermes. Ces modèles peuvent illustrer des adsorptions en mode statique ou dynamique. Dans ce qui suit nous exposerons quelques modèles utilisés en mode statique. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance : elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par tous les modèles, nous exposerons dans ce qui suit que les modèles les plus utilisés.

##### **I.2.1.5.1. Modèle de Langmuir**

Langmuir définit l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules arrivant à la surface et celles quittant la surface[31]. L'équation de Langmuir est fondée sur les hypothèses suivantes :

- ❖ L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche ;
- ❖ Tous les sites d'adsorption énergétiquement équivalents et la surface est uniforme ;
- ❖ Une seule molécule peut s'adsorber par un site ;
- ❖ Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre, on retrouve l'équation donnant la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre, telle que :

$$Q_e = Q_{max} \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{I. 2. 9})$$

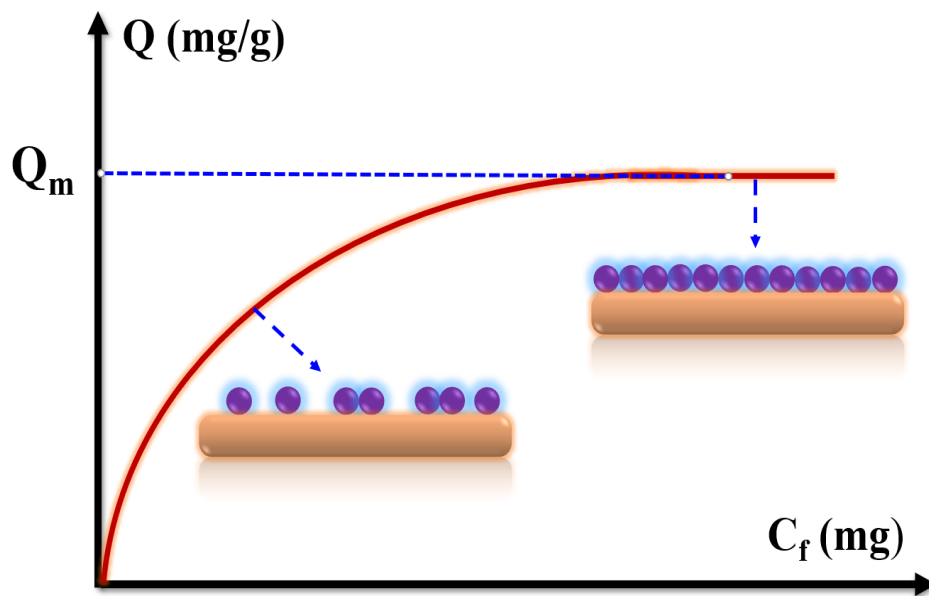
où

$Q_e$  est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_e$  est la concentration du soluté à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Les paramètres  $Q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) et  $b$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.2.9) en  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$  (forme I) ou en  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  (forme II) (**figure I.2.1**) permettent de déterminer  $Q_{\max}$  et  $b$ [32].



**Figure I.2. 1** Isotherme d'adsorption de Langmuir

### I.2.1.5.2. Modèle de Freundlich

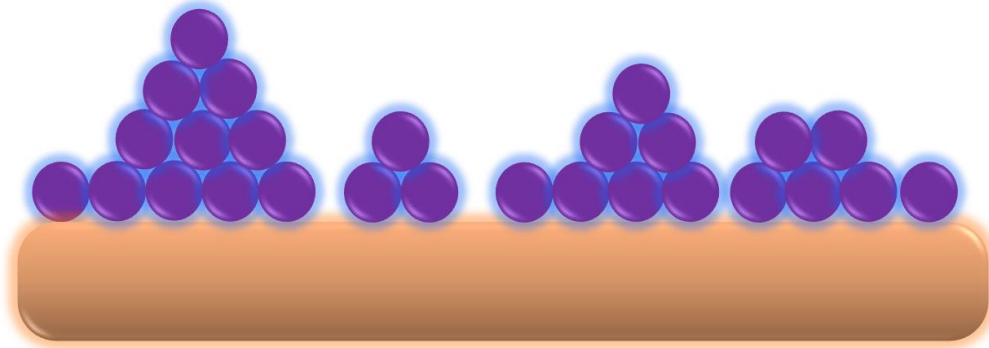
Les isothermes du type " L " ou type " H " sont les plus largement rencontrées. D'après Van Bemmelen et Freundlich, le premier modèle est empirique et basé sur la relation, entre la quantité adsorbée  $Q_e$  et la concentration dans la solution aqueuse du soluté  $C_e$  d'après la relation suivante [45,48] :

$$Q_e = K C_e^{1/n} \text{ (I.2.10)}$$

où  $K$  ( $\text{L kg}^{-1}$ ) et  $n$  (sans dimension) étant deux constantes ( $n < 1$ ).

K et  $1/n$  sont respectivement les constantes de Freundlich liées à la capacité d'adsorption et à l'affinité. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.2.11) en  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permettent de déterminer les valeurs de K et n [25].

$$\ln Q_e = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) C_e \quad (\text{I.2.11})$$



**Figure I.2. 2** Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich

### I.2.1.6. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus généralement exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation des performances.

Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, et peut se traduire par l'expression [48,55].

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq} \cdot m.} \quad (\text{I.2.12})$$

Avec

$K_d$  : coefficient de distribution (L/g)

$C_0$ : concentration initiale de l'adsorbant (mg/L)

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

$V$  : volume de l'adsorbant (L)

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

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ (I. 2. 13)}$$

associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta S = -R.T.LnK_d \text{ (I. 2. 14)}$$

nous permettant de déterminer les valeurs de l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation suivante :

$$LnK_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \text{ (I. 2. 15)}$$

Avec

$\Delta H$  : Enthalpie (kJ/mole);

$\Delta S$  : Entropie (kJ/mole).

$\Delta G$  : Energie libre (kJ/mole);

$R$  : constante des gaz parfaits (J/mole. K) ;

$T$  : température (K).

Le tracé de  $LnK_d$  en fonction de  $1/T$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de

l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ( $\Delta H > 40$  kJ/mole) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption)[33].

## Chapitre I.3 : Les ADSORBANTS

### I.3.1 Bio-Adsorbants

#### I.3.1.1 Introduction

L'idée d'utiliser la biomasse comme un moyen de décontamination et restauration de l'environnement à savoir des substances naturelles appelées bio-adsorbants pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'elles sont utilisées pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans[34,35]. Elles sont abondantes, biodégradables et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions très réactives.

La liste des bio-adsorbants est extrêmement variée : on peut citer la tourbe, les résidus agricoles comme les coquilles de noix, les coquilles d'amandes, les résidus de bagasse de la canne à sucre, les rejets de l'industrie du bois comme les sciures, les biomasses constituées de microorganismes vivants ou morts, les biopolymères ou encore les algues et les plantes aquatiques. Les bio-adsorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart des polysaccharides, de formule brute générale  $[C_x(H_2O)_y]$ . Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelées hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, les lignines, les tanins et les pectines[36]. L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à limiter d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé.

En effet, une des propriétés intéressantes de ces substances concerne leur aptitude à interagir avec d'autres molécules grâce à une structure chimique particulière, qui permet d'entrevoir des capacités à complexer et à adsorber. Les biomatériaux attirent l'intention des chercheurs surtout, ceux qui s'intéressent à la chimie verte et vers tous ce qui est respectueux de l'environnement.

### I.3.1.2. Propriétés des Biosorbants

#### I.3.1.2.a. Propriétés Chimiques des Biosorbants

- ❖ **Fraction pariétale des biosorbants** : La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose, tanin et lignine, insoluble dans l'eau.
- **Les tanins** sont des polyphénols qui s'associent aux protéines ainsi qu'à certains polyols, que l'on trouve dans de nombreux végétaux tels que (écorce, racines, feuilles, fruits) et les fameux tanins sont des polymères de l'acide gallique. Ils n'ont pas de structure chimique précise, mais comportent toujours des groupements phénoliques. Ses groupements polyhydroxy polyphénol confèrent aux biosorbants une capacité d'adsorption importante.
- **Les lignines** sont l'un des principaux constituants du bois et le deuxième polymère dans la biomasse terrestre après la cellulose. Ce sont des polymères complexes de structure irrégulière résultant de la polymérisation radicalaire. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants.
- **La cellulose** est constituée par un enchainement de cycles glucopyranose, avec une liaison glycosidique, de sorte que le motif principal (Glucose), répété n fois, correspond à la structure de la cellobiose. La cellulose, qui constitue la paroi des cellules végétales, est l'un des principaux constituants du bois.
- **Hémicelluloses** sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose. La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose. Les hémicelluloses constituent une classe de polymère très variée et jouent un rôle de liaisons entre des fibres de cellulose assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire[37].
- **La chitine/chitosane** est un polymère contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés. Elle est le constituant du squelette des

arthronodes (crustacés, insectes, etc.) et se trouve en forte proportion dans la paroi cellulaire de certaines espèces de champignons [38].

- ❖ **Chimie de surface** : Les fonctions de surface d'un biomatériau peuvent avoir une influence remarquable sur ses propriétés d'adsorption. Le caractère basique ou acide de la surface d'un adsorbant conditionne ses capacités de rétention vis-à-vis l'adsorbat ou polluant. Or, le caractère et les propriétés chimiques d'un adsorbant sont directement liés à la nature des groupements fonctionnels localisés à sa surface. Pour les charbons actifs, par exemple, l'existence de complexes oxygénés de surface et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide du matériau, alors que la présence de fonctions de type pyrones, chromènes ou carbonyles induit un caractère basique.
- ❖ **Le point de charge nulle (pHpzc)** : La charge de surface d'un adsorbant, résultant des équilibres acido-basiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Le point de charge nulle est un pH auquel la charge de surface de l'adsorbant devient neutre. La charge de surface devient positive à un pH inférieur à pHpzc et à ce stade, la capacité d'adsorption des anions augmente [39,40].

### **I.2.1.2.b Propriétés Physiques des Biosorbants**

- ❖ **La structure poreuse** : La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivement les données montrent un faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux.
- ❖ **La surface spécifique** : Elle est mesurée par adsorption en phase gazeuse, calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche [41]. Cette méthode repose sur les travaux de Brunauer, Emmett Teller qui ont utilisé les résultats de l'adsorption de l'azote ( $\text{N}_2$ ) à 77K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs. D'autres méthodes permettent une caractérisation plus complète de la structure, mais

l'ensemble de ces méthodes utilise également les résultats obtenus à partir de l'adsorption de l'azote à 77K.

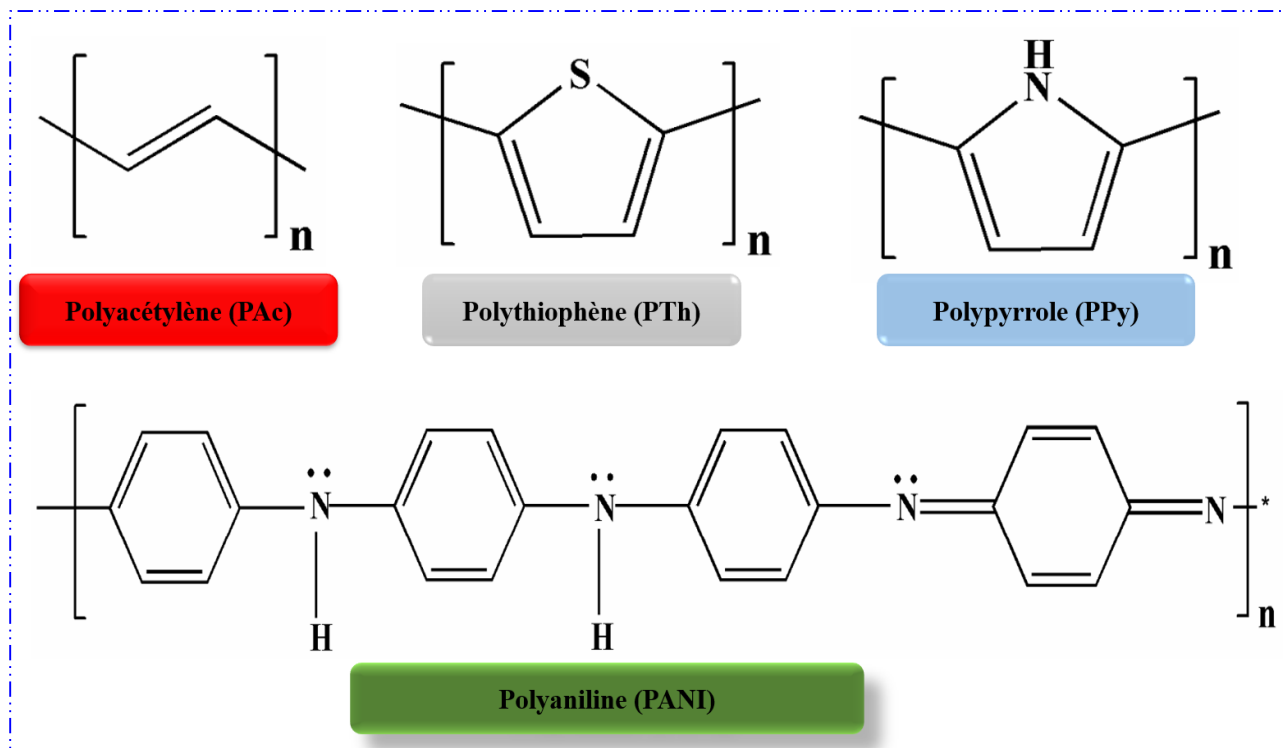
## **I.3.2. Les Polymères Conducteurs**

### **I.3.2.1 Généralités sur les Polymères**

Depuis les travaux de A.J. Heeger, A.G. Macdiarmid et H. Shirakawa en 1977[42,43]. Les polymères organiques conjugués font l'objet de recherches intensives : Ils ont montré qu'il est possible, après certaines modifications, qu'un polymère puisse devenir conducteur de l'électricité. Pour ce faire, le polymère doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples. De plus, il doit être dopé, ce qui consiste à faire une réaction d'oxydo-réduction.

Les polymères sont des macromolécules constituées par l'enchaînement d'un grand nombre de molécules (monomères) de taille très fine. Le terme polymères conducteurs désigne des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Ils possèdent, dans presque tous les cas, une structure conjuguée qui consiste en l'alternance de liaisons simples et doubles permettant la délocalisation des électrons le long de la chaîne polymère.

Les polymères conducteurs (PC) présentent de nombreuses propriétés souhaitables généralement associées aux polymères conventionnels tout en présentant également des propriétés électriques et optiques similaires à celles des métaux et des semi-conducteurs inorganiques [44]. Par définition, ce sont des polymères organiques qui se caractérisent par leur conductance électrique. En effet, la conductivité de cette famille de polymères organiques est principalement due à leurs structures  $\pi$ -conjuguées (alternance au sein de la structure moléculaire entre simples et doubles liaisons) et leur dopage (modification de la structure électronique) par des réactions d'oxydoréduction[45]. Ainsi, les porteurs de charge (électron/trou) peuvent se déplacer le long du squelette polymérique. Les polymères conducteurs les plus étudiés comprennent les polyacétylènes(PAc), les polythiophènes (PTh), les polypyrroles (PPy), les polyanilines (PANI)[46], illustrés sur la **Figure I.3.1**.



**Figure I.3. 1** Structures chimiques des principales familles de polymères conducteurs

### I.3.2.3 Polyaniline (PANI)

Parmi les polymères conducteurs, la polyaniline est le plus couramment utilisée comme adsorbant pour l'élimination des déchets, grâce à sa haute conductivité électrique, sa facilité de synthèse, sa bonne stabilité chimique et thermique, de son comportement électrochimique particulier, de son faible coût [47]. Elle est largement utilisée dans les batteries, les appareils électroniques, les cellules solaires, les capteurs, les dispositifs de blindage électromagnétique et les revêtements anticorrosion [48]. Ce polymère est l'un des polymères les plus étudiés en raison de sa synthèse facile, de la faisabilité du dopage, de bonnes caractéristiques physicochimiques, de la flexibilité mécanique, de la stabilité environnementale et de la disponibilité facile de son monomère (aniline).

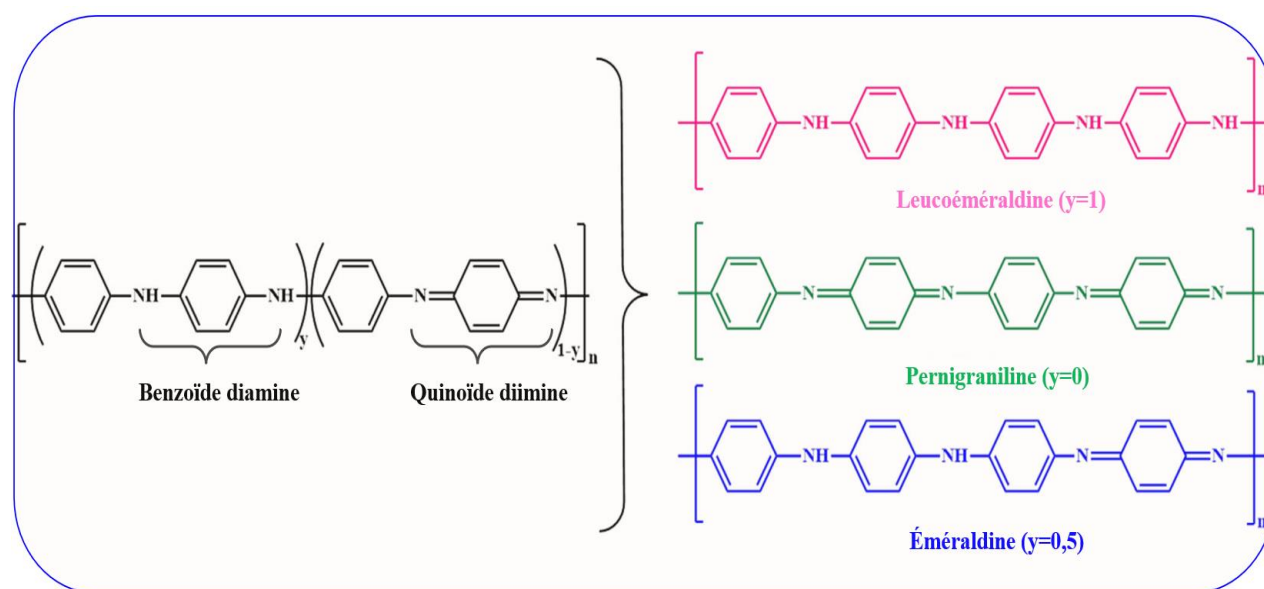
La PANI existe sous différents états d'oxydation selon le degré d'oxydation des atomes d'azote. Les trois états principaux sont :

- La leucoéméraldine (forme totalement réduite): solide blanc composé d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine.

Comme ce polymère ne contient que du benzène et des groupes amino, il s'oxyde lentement dans l'air et n'est pas conducteur d'électricité. La leucoéméraldine peut être oxydée en milieu acide en sel conducteur d'émeraude.

- L'éméraldine (forme partiellement oxydée) : un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone diimine. C'est la forme stable de la PANI.
- La pernigraniline (forme totalement oxydée) : solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone diimine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide[49].

La **Figure I.3.2** montre les trois différentes formes de polyaniline où le degré d'oxydation dont les valeurs se situent entre 0 et 1 :



**Figure I.3. 2** Structures chimiques de différentes formes de polyaniline

### I.3.2.3 La Synthèse de PANI

La polyaniline est synthétisée par voie chimique en ayant recours à la polymérisation oxydative de l'aniline. Il existe d'autres techniques développées pour la polymérisation de l'aniline. Certaines d'entre elles sont la polymérisation photochimique, la polymérisation enzymatique, la polymérisation en émulsion, la polymérisation interfaciale, la polymérisation par inclusion, la polymérisation micro-ondes.

La technique la plus utilisée est basée sur le couplage oxydant. Le couplage oxydant implique l'oxydation des monomères pour former un radical cationique suivi d'un couplage pour former un di-cation. La répétition conduit au polymère souhaité. Cela peut être effectué par polymérisation chimique ou électrochimique.

### **I.3.2.3.a Synthèse par Voie Chimique**

La synthèse chimique classique implique l'oxydation directe des monomères de l'aniline par des oxydants chimiques tels que le persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , l'iodate de potassium  $(\text{KIO}_3)$ , le permanganate de potassium  $(\text{KMnO}_4)$ , le trichlorure de fer  $(\text{FeCl}_3)$ , le chromate de potassium  $(\text{K}_2\text{CrO}_4)$ , le bromate de potassium  $(\text{KBrO}_3)$ , trioxochlorate de potassium  $(\text{KClO}_3)$ . Il a été montré que la température a une influence considérable sur les propriétés du produit obtenu et particulièrement, sur son poids moléculaire. Un autre paramètre important influençant les propriétés du polymère est le rapport molaire du monomère sur l'oxydant[50]. Cependant, la synthèse la plus usuelle est réalisée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1 mol/L (pH entre 0 et 2) et d'oxydant persulfate d'ammonium avec un rapport molaire oxydant/aniline inférieur ou égal à 1,15[51].

La synthèse chimique présente souvent l'inconvénient de conduire à des polymères sous forme de poudre dont la composition chimique et la structure sont mal définies. De plus, cette technique de synthèse nécessite une étape de purification afin d'enlever les traces de catalyseurs et des produits secondaires.

### **I.3.2.3.b Synthèse par Voie Electrochimique**

La polymérisation de l'aniline peut se faire dans une cellule électrochimique constituée de trois électrodes et d'une solution acide et aqueuse de l'aniline. L'oxydation anodique de l'aniline a lieu généralement sur des électrodes d'or, platine ou carbone vitreux[52]. Mais, d'autres électrodes comme le fer, le cuivre, zinc etc. ont été utilisées. La polymérisation peut s'effectuer soit en imposant un potentiel anodique qui correspond à l'oxydation du monomère, soit en imposant un balayage entre -0,2V et 0.8 V pour l'aniline en milieu acide[53].

Les avantages de cette méthode sont : l'obtention directe de films d'architecture et d'épaisseur contrôlée (composite ou non), les réactions secondaires minimales, la facilité de mise en œuvre. Malheureusement, elle nécessite l'utilisation de matériel spécifique et la surface des dépôts est limitée par la taille des électrodes.

#### **I.3.2.4 Application de PANI en Adsorption**

Pareillement à leur utilisation comme inhibiteurs de corrosion, détecteurs chimiques adhésifs conducteurs, capteur de gaz :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , les batteries, les appareils électroniques, les cellules solaires, les capteurs, les dispositifs de blindage électromagnétique [54]. La polyaniline est employée pour la décontamination des eaux usées ou très souvent en procédé d'adsorption grâce à sa capacité d'adsorption. Cette dernière est liée principalement à son dopage à l'aide de solutions acides[54].

Les polymères constituent une catégorie de nouveaux matériaux pour l'adsorption en raison de leurs surfaces élevées, de leur chimie de surface réglable, de leur excellente rigidité mécanique, de la distribution souhaitable de la taille des pores et de leur régénération économique dans des conditions douces [55]. Le PANI, un polymère conducteur, a été largement étudié en tant qu'adsorbant prometteur pour l'élimination des polluants aqueux en raison de ses caractéristiques électriques uniques, de sa synthèse facile, du faible coût des monomères, de son excellente stabilité environnementale, de ses propriétés réversibles contrôlées sans effort (par exemple, par dopage par échange de charge et protonation), de ses groupes fonctionnels uniques (par exemple,  $\text{NH}_2$ ) et de ses propriétés accordables [56]. En outre, les composites à base de PANI ont également été largement étudiés pour l'adsorption des polluants, en raison de leurs surfaces élevées, de leur excellente dispersibilité et des propriétés synergiques du polymère et de la charge. Par conséquent, les composites à base de PANI avec diverses nanostructures ont été fabriqués pour l'élimination des polluants aqueux (par exemple, les colorants). Des adsorbants efficaces à base de PANI ont été produits jusqu'à présent sous différentes formes, en utilisant divers matériaux, tels que des matériaux à base de carbone (par exemple, le graphène, le carbone et les nanotubes de carbone multi-parois), des biomatériaux et des biopolymères (la sciure de bois, la chitine, le chitosane, etc. ), les polymères (le polypyrrole comme CP et le polystyrène), les oxydes métalliques (l'oxyde de

zinc et la magnétite), la zéolite et les matériaux à base de silice (la silice mésoporeuse hexagonale et le silicate de magnésium hydraté ou l'attapulgite)[57].

---

## **PARTIE II : Procédures Expérimentales et Techniques de Caractérisation**

---

## **II.1. Introduction**

Cette partie présente d'une part, les protocoles de synthèse des adsorbants utilisés et leurs conditions d'élaboration et d'autre part, les principes de fonctionnement des différentes techniques d'analyse mis à notre disposition. Ces dernières permettent d'effectuer les caractérisations nécessaires à la détermination des propriétés physico-chimiques des adsorbants étudiés. L'objectif final est de trouver une corrélation entre l'évolution de leurs propriétés structurales, morphologiques, chimiques et leurs conditions d'élaboration, mais également d'évaluer l'influence de leurs propriétés sur la capacité d'adsorption des polluants colorants synthétiques étudiés. Enfin, les détails de l'étude de l'élimination simultanée de deux colorants, le cristal violet (CV) et l'orange G (OG) en utilisant les adsorbants élaborés qui seront abordés à la fin de cette partie.

## **II.2 Produits utilisés**

Les réactifs chimiques utilisés dans cette étude sont de qualité analytique : Aniline ( $C_6H_5NH_2$ ), Arginine, Persulfate de sodium ( $Na_2S_2O_8$ , 99%), Chlorure ferrique ( $FeCl_3$ ), l'acide chlorhydrique (HCl), l'hydroxyde de sodium (NaOH), Colorant orange G (OG), Colorant Cristal violet (CV) et l'acétone ( $C_3H_6O$ ). Ils ont tous été acquis auprès de Sigma-Aldrich et utilisés sans autre purification. Toutes les solutions mères ont été préparées avec de l'eau distillée pour la préparation des matériaux et pour les essais d'adsorption.

## **II.3 Préparation des adsorbants**

### **II.3.1 Synthèse d'Arginine@feuilles d'héliotrope (Arg@FH)**

La fonctionnalisation de la surface des feuilles d'héliotrope par l'arginine est réalisée selon la procédure suivante : 20 g de poudre de feuilles d'héliotrope (FH) sont dispersés dans 400 ml de solution de NaOH 0,1M et agités pendant deux heures. Ensuite, le mélange a été filtré et rincé plusieurs fois jusqu'à ce que la solution filtrée atteigne un pH neutre. Le matériau obtenu a été séché à 50 °C pendant 12 h. Ensuite, 10 g de FH traité par NaOH ont été mélangés à 100 ml de solution d'arginine 0,6 M, puis agités pendant deux heures. Le mélange a été traité thermiquement à 120 °C dans un four pendant 90

minutes. Enfin, le FH fonctionnalisé par l'Arginine obtenu (étiqueté Arg@FH) a été rincé plusieurs fois avec de l'eau distillée, puis séché à 60 °C pendant six heures.

### **II.3.2 Préparation du composite polyaniline@feuilles d'héliotrope (PANI@FH)**

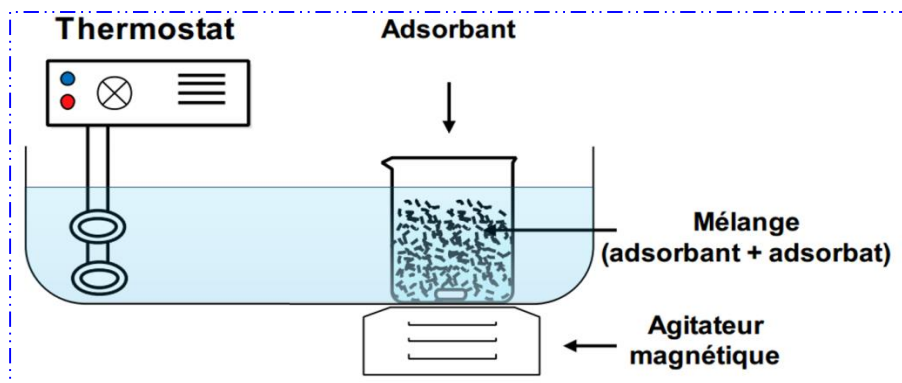
Les feuilles d'héliotrope ont été lavées à l'eau distillée puis séchées à l'air libre pendant six jours. Les feuilles séchées ont été broyées et tamisées pour obtenir une taille de particule finale inférieure à 80 µm. Cette poudre d'FH a été lavée à l'eau distillée puis séchée dans un four à 80 °C pendant 24h.

Le composite PANI a été élaboré en utilisant la polymérisation in situ du monomère d'aniline en présence de particules FH comme matrice hôte. De manière typique, 1g de poudre de FH a été dispersé dans 80 mL de solution de HCl (1 M) par vibration ultrasonique pendant 30 min. Ensuite, 1 mL d'aniline fraîchement distillée a été ajouté à la solution et le mélange a été maintenu sous agitation pendant 3 h. Ensuite, une quantité importante de persulfate de sodium a été introduite dans 40 mL de HCl (1 M) (avec un rapport molaire monomère/oxydant de 1:2), puis ajoutée goutte à goutte à la suspension sous agitation magnétique constante pendant 12 h à température ambiante. Enfin, le précipité vert foncé obtenu a été filtré, lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et de l'acétone, et séché à 80 °C pendant une nuit.

## **II.4. Dispositif expérimental**

Dans une série de flacons coniques de 250 ml, 60 ml de solutions aqueuses du colorant avec des concentrations spécifiées ont été ajoutés à une quantité définie de l'adsorbant afin de réaliser la mesure d'adsorption. Le mélange a été agité à 120 rpm et à une température constante de 25 °C. Après 240 min d'agitation, les échantillons ont été centrifugés. La concentration restante du colorant dans le mélange réactionnel a été évaluée par spectrophotomètre UV2300. Des expériences d'adsorption "mode batch" ont été réalisées en modifiant le pH de la solution initiale, le temps de contact, la dose d'adsorbant, la concentration initiale d'OG et la température pour la cinétique d'adsorption, l'isotherme d'adsorption et l'étude thermodynamique. La **figure**

**II.1** représente le montage expérimental utilisé pour l'étude de l'adsorption de CV et d'OG sur les supports préparés.



**Figure II. 1** Montage expérimental utilisé pour l'étude de l'adsorption en mode statique

## II.5. Appareillage

### II.5.1 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV consiste en l'interaction entre les photons et la matière. La spectrométrie d'absorption UV - visible repose sur la transition d'électrons de valence qui passent d'un état fondamental à un état excité après absorption d'un photon dans l'UV-visible. Cette transition s'accompagne de changements de niveaux rotationnels et vibrationnels. Elle requiert une énergie assez forte qui correspond aux longueurs d'onde UV-visible. Le principe est le passage d'un faisceau de lumière monochromatique dans une cuve d'épaisseur  $l$ , cette cuve contient la solution, soit  $I_0$  la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et  $I$  la puissance rayonnante à la sortie,  $C$  la concentration du corps adsorbant.

$A = -\log(I / I_0) = \epsilon l C$  où  $I/I_0$  est la transmittance de la solution,  $A$  est l'absorbance,  $\lambda$  longueur d'onde,  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire ( $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ ),  $l$ (cm) est l'épaisseur de la cuvette,  $C$  ( $mol.l^{-1}$ ) la concentration molaire de la solution. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV-Visible-2300. Les spectres sont enregistrés en transmittance et en absorbance avec une résolution de 0,5 nm dans un domaine de nombres d'onde variant entre 800 et 400 nm.

## **II.4.2 pH-métrie**

Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre et leur ajustement est effectué par l'ajout de HCl (0.1M) ou NaOH (0.1M).

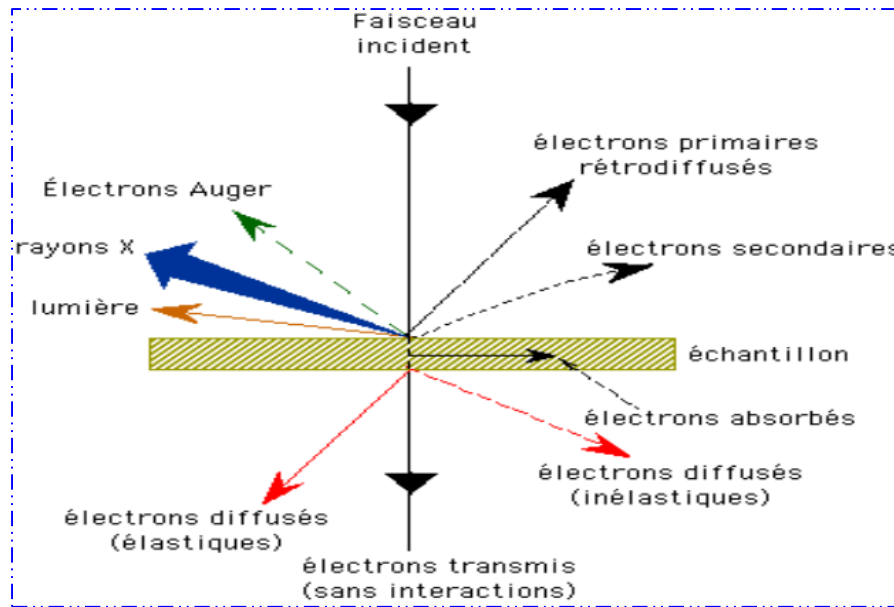
## **II.5. Techniques de Caractérisations**

### **II.5.1. Microscope Électronique à Balayage (MEB) couplé à la microanalyse EDS**

#### **II.5.1.1. Principe de Fonctionnement**

La microscopie électronique à balayage est fondée sur les interactions électrons-matière. Elle permet l'obtention d'images de hautes résolutions de la surface de l'échantillon avec des profondeurs de champs supérieures à la microscopie optique et également permet de connaître la topologie de surface (relief, texture, etc.), la composition chimique (ratios relatifs d'éléments chimiques).

Le principe général de la microscopie électronique consiste à utiliser des faisceaux d'électrons pour réaliser une image. Le MEB est un outil d'imagerie très performant pour déterminer la morphologie des surfaces des matériaux. Le Microscope électronique à balayage est couplé au spectromètre à dispersion d'énergie EDS, permet de détecter les rayons X émis par l'échantillon sous l'effet d'un faisceau incident d'électron. Les longueurs d'onde émises sont caractéristiques de chaque élément. Le spectre obtenu est analysé à l'aide du logiciel « EDS » permettant d'identifier et de mesurer la concentration des éléments présents dans l'échantillon à l'aide d'un témoin.



**Figure II. 2** Principe de fonctionnement du MEB

### II.5.1.2. Appareillage

L'appareil utilisé est un SUPRA 40 VP COLONNE GEMINI ZEISS, couplé à un analyseur de type (Oxford instruments X-Max 20 mm<sup>2</sup>) de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet de déterminer la composition élémentaire quantitative local d'un échantillon avec une résolution maximale de 1µm sous des tensions allant de 10 à 25 kV. L'utilisation du MEB dans le cas des nanomatériaux est moins efficace car la taille des particules est inférieure à la limite de résolution.

### II.5.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

#### II.5.2.1. Principe de la Spectroscopie IR

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IR-TF, est une technique d'analyse non destructive, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet de détecter des vibrations caractéristiques des liaisons et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Son domaine qui s'étend de 4000 à 400 cm<sup>-1</sup> (2,5-25 µm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

### **II.5.2.1. Appareillage**

Le spectre infrarouge transformé de Fourier (FTIR) de l'échantillon a été enregistré par transformée de Fourier infrarouge (Jasco FT/IR-4600) spectrophotomètre. Le spectre FTIR variait de 4000 à 500  $\text{cm}^{-1}$  à une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  en effectuant un mode ATR.

L'analyse des échantillons est réalisée en transmission avec des pastilles (300 mg) pour arriver jusqu'à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Chaque pastille est préparée en mélangeant environ 1 % de masse d'échantillon dans du KBr conservé dans une étuve à 80°C. Le mélange est intimement broyé dans un mortier en agate puis déposé dans un moule à pastiller.

### **II.5.3. Analyse thermique (ATD/TG)**

#### **II.5.3.1. Principe**

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode permettant de déterminer les températures correspondant aux modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Son principe consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon  $T_{\text{ech}}$  et une référence  $T_{\text{ref}}$  (thermiquement inerte dans la gamme de température étudiée). Tandis que, la thermogravimétrie (TG) est une méthode permettant de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte ou un gain.

L'enregistrement de l'écart  $\Delta T$  en fonction de  $T$  est effectué généralement pour une vitesse de montée en température de l'enceinte constante et dans certains cas, il est possible de procéder à des descentes en température. La régulation de la température de l'enceinte est assurée par un troisième capteur de température (en général thermocouple), les changements de température survenant dans l'échantillon peuvent être dus à des variations enthalpiques ou endothermiques.

### II.5.3.2. Appareillage

L'analyse thermogravimétrique des adsorbants synthétisés sont réalisées en utilisant un thermo-analyseur (TA Instruments TGA Discovery) dans une gamme de température de 25°C -1000°C, avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min.

### II. 5.4. Point de charge zéro (PZC)

Le PZC d'un matériau est le paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface présente une charge globale nulle. La charge de la surface est négative pour des pH supérieurs à PZC. Alors que, pour les pH inférieurs à PZC, la surface est chargée positivement. Dans ce travail, nous avons déterminé le PZC de nos matériaux adsorbants en utilisant la technique conventionnelle décrite par Fiol et Villaescusa [40], qui consiste à préparer des solutions de  $\text{KNO}_3$  (60 ml, 0,03 M) et à modifier leur pH pour obtenir des valeurs variant de 2 à 12 en ajoutant du HCl ou du NaOH (0,1 M). Ensuite, l'adsorbant (0,45 g) a été ajouté à chaque solution. Le mélange a été maintenu à température ambiante pendant 24 h sous agitation avant le calcul du  $\text{pH}_{\text{final}}$ . La courbe  $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$  a été calculée pour obtenir le  $\text{pHPZC}$ .

## Références

- [1] E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environment International*. 30 (2004) 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>.
- [2] R.G. Anderson, G. Nickless, Heterocyclic azo dyestuffs in analytical chemistry. A review, *Analyst*. 92 (1967) 207. <https://doi.org/10.1039/an9679200207>.
- [3] S. Benkhaya, S. M'rabet, A. El Harfi, Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes, *Heliyon*. 6 (2020) e03271. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>.
- [4] V. Katheresan, J. Kansedo, S.Y. Lau, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6 (2018) 4676–4697. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>.
- [5] S. S., I. Abustan, I. Dahlan, I. Dahlan, C.K. Wah, G. Umar, Treatment of Dye Wastewater Using Granular Activated Carbon and Zeolite Filter, *MAS*. 6 (2012) p37. <https://doi.org/10.5539/mas.v6n2p37>.
- [6] I. Holme, Coloration of technical textiles, in: *Handbook of Technical Textiles*, Elsevier, 2016: pp. 231–284. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-458-1.00009-1>.
- [7] S. HAMMAMI, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels., Thèse de doctorat., Université Tunis El Manar, 2008.
- [8] N. BOUANIMBA, Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub>., Université - Constantine 1 Faculté des Sciences Exactes, 2014.
- [9] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*. 15 (1986) 479–491. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(86\)90542-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(86)90542-4).
- [10] S. Liu, X. Jiang, G.I.N. Waterhouse, Z.-M. Zhang, L. Yu, Efficient photoelectrocatalytic degradation of azo-dyes over polypyrrole/titanium oxide/reduced graphene oxide electrodes under visible light: Performance

- evaluation and mechanism insights, *Chemosphere*. 288 (2022) 132509. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132509>.
- [11] N. Willmott, J. Guthrie, G. Nelson, The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. 114 (2008) 38–41. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1998.tb01943.x>.
- [12] A. Khalfaoui, *Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane*, Université Mentouri De Constantin, 2012.
- [13] R. Ganesh, G.D. Boardman, D. Michelsen, Fate of azo dyes in sludges, *Water Research*. 28 (1994) 1367–1376. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90303-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90303-4).
- [14] S.H. Abdel-Halim, A.M.A. Shehata, M.F. El-Shahat, Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials, *Water Research*. 37 (2003) 1678–1683. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00554-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00554-7).
- [15] B.P.M. CRINI G., *TRAITEMENT ET EPURATION DES EAUX INDUSTRIELLES POLLUEES*, First Edit, 2007.
- [16] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Rseau*. 22 (2009) 535–564. <https://doi.org/10.7202/038330ar>.
- [17] M. Larakeb, *Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation*, thesis, Université Mohamed Khider – Biskra, 2015.
- [18] B. Tan, Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride, *Water Research*. 34 (2000) 597–601. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00151-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00151-7).
- [19] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 140 (2001) 87–92. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00391-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00391-4).
- [20] U. Kumar, M. Bandyopadhyay, Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, *Bioresource Technology*. 97 (2006) 104–109. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.027>.

- [21] K.K. Wong, C.K. Lee, K.S. Low, M.J. Haron, Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions, *Chemosphere*. 50 (2003) 23–28. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00598-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00598-2).
- [22] A. Hsini, A. Essekre, N. Aarab, M. Laabd, A. Ait Addi, R. Lakhmiri, A. Albourine, Elaboration of novel polyaniline@Almond shell biocomposite for effective removal of hexavalent chromium ions and Orange G dye from aqueous solutions, *Environ Sci Pollut Res*. (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08039-1>.
- [23] T.N. Hai, Comments on “Effect of Temperature on the Adsorption of Methylene Blue Dye onto Sulfuric Acid–Treated Orange Peel,” *Chemical Engineering Communications*. 204 (2017) 134–139. <https://doi.org/10.1080/00986445.2016.1245185>.
- [24] A. Robalds, G.M. Naja, M. Klavins, Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption, *Journal of Hazardous Materials*. 304 (2016) 553–556. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.042>.
- [25] J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*. 162 (2009) 616–645. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>.
- [26] A. Imgharn, H. ighnih, A. Hsini, Y. Naciri, M. Laabd, H. Kabli, M. Elamine, R. Lakhmiri, B. Souhail, A. Albourine, Synthesis and characterization of polyaniline-based biocomposites and their application for effective removal of Orange G dye using adsorption in dynamic regime, *Chemical Physics Letters*. 778 (2021) 138811. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138811>.
- [27] J. Pan, H. Yao, X. Li, B. Wang, P. Huo, W. Xu, H. Ou, Y. Yan, Synthesis of chitosan/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/fly-ash-cenospheres composites for the fast removal of bisphenol A and 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*. 190 (2011) 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.046>.
- [28] V.K. Gupta, R. Kumar, A. Nayak, T.A. Saleh, M.A. Barakat, Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*. 193–194 (2013) 24–34. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.03.003>.

- [29] H.N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharai, H.-P. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, *Water Research*. 120 (2017) 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.
- [30] A. Hsini, M. Benafqir, Y. Naciri, M. Laabd, A. Bouziani, M. Ez-zahery, R. Lakhmiri, N.E. Alem, A. Albourine, Synthesis of an arginine-functionalized polyaniline@FeOOH composite with high removal performance of hexavalent chromium ions from water: Adsorption behavior, regeneration and process capability studies, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 617 (2021) 126274. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126274>.
- [31] I. Langmuir, THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM., *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- [32] B. Subramanyam, A. Das, Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 6 (2009) 633–640. <https://doi.org/10.1007/BF03326104>.
- [33] T.S. Singh, K.K. Pant, Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina, *Separation and Purification Technology*. 36 (2004) 139–147. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00209-0](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00209-0).
- [34] N.B. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, Rachna, Water purification by using Adsorbents: A Review, *Environmental Technology & Innovation*. 11 (2018) 187–240. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>.
- [35] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, A. Witek-Krowiak, Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review, *Chemical Engineering Journal*. 270 (2015) 244–271. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.135>.
- [36] B.I. Olu-Owolabi, A.H. Alabi, P.N. Diagboya, E.I. Unuabonah, R.-A. Düring, Adsorptive removal of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solution using calcined kaolinite-biomass composites, *Journal of Environmental Management*. 192 (2017) 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.055>.

- [37] N. Pareek, T. Gillgren, L.J. Jönsson, Adsorption of proteins involved in hydrolysis of lignocellulose on lignins and hemicelluloses, *Bioresource Technology*. 148 (2013) 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.121>.
- [38] A.G.S. Prado, J.D. Torres, E.A. Faria, S.C.L. Dias, Comparative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin and chitosan, *Journal of Colloid and Interface Science*. 277 (2004) 43–47. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.056>.
- [39] A.R. Kaveeshwar, S.K. Ponnusamy, E.D. Revellame, D.D. Gang, M.E. Zappi, R. Subramaniam, Pecan shell based activated carbon for removal of iron(II) from fracking wastewater: Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic studies, *Process Safety and Environmental Protection*. 114 (2018) 107–122. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.12.007>.
- [40] N. Fiol, I. Villaescusa, Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies, *Environ Chem Lett*. 7 (2009) 79–84. <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0139-0>.
- [41] S.J. Allen, Q. Gan, R. Matthews, P.A. Johnson, Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu, *Bioresource Technology*. 88 (2003) 143–152. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00281-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00281-X).
- [42] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977) 578. <https://doi.org/10.1039/c39770000578>.
- [43] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098–1101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.39.1098>.
- [44] X. Guo, M. Baumgarten, K. Müllen, Designing  $\pi$ -conjugated polymers for organic electronics, *Progress in Polymer Science*. 38 (2013) 1832–1908. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.09.005>.
- [45] A. Pron, P. Rannou, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Progress in Polymer Science*. 27 (2002) 135–190. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00043-0).

- [46] C. Zhan, G. Yu, Y. Lu, L. Wang, E. Wujcik, S. Wei, Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 1569–1585. <https://doi.org/10.1039/C6TC04269D>.
- [47] M. Laabd, A. Imgharn, A. Hsini, Y. Naciri, M. Mobarak, S. Szunerits, R. Boukherroub, A. Albourine, Efficient detoxification of Cr(VI)-containing effluents by sequential adsorption and reduction using a novel cysteine-doped PANi@faujasite composite: Experimental study supported by advanced statistical physics prediction, *Journal of Hazardous Materials*. 422 (2022) 126857. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126857>.
- [48] T.A. PHAN, Synthèse de polyaniline en systèmes micellaires : application à la protection des métaux, Université de Toulon, 2014.
- [49] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*. 22 (2007) 249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>.
- [50] M.A. Hossain, M. Kumita, Y. Michigami, S. Mori, Kinetics of Cr(VI) Adsorption on Used Black Tea Leaves, *J. Chem. Eng. Japan / JCEJ*. 38 (2005) 402–408. <https://doi.org/10.1252/jcej.38.402>.
- [51] Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*. 70 (1998) 115–124. [https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(98\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1).
- [52] D.T. Tung, H.M. Nguyet, N.T. Dung, H.T. Dung, N.T. Yen, N.B. Thanh, P.N. Hong, P. Van Hoi, N. Van Quynh, P.N. Minh, L.T. Lu, Pulse Electrodeposition of Polyaniline/Mn-Fe Binary Metal Hydroxide Composite Cathode Material for a Zn-Ion Hybrid Supercapacitor, *Journal of Elec Materi*. 50 (2021) 4407–4414. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-08959-9>.
- [53] A.V. Syugaev, N.V. Lyalina, A.N. Maratkanova, A.A. Shakov, Effect of sodium dodecyl sulfate and carbon particles/nanotubes on electrodeposition of polyaniline from oxalic acid solution, *J Solid State Electrochem*. 22 (2018) 931–942. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3822-x>.

- [54] C. Liu, H. Tai, P. Zhang, Z. Yuan, X. Du, G. Xie, Y. Jiang, A high-performance flexible gas sensor based on self-assembled PANI-CeO<sub>2</sub> nanocomposite thin film for trace-level NH<sub>3</sub> detection at room temperature, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 261 (2018) 587–597. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.022>.
- [55] A. Malinauskas, Chemical deposition of conducting polymers, *Polymer*. 42 (2001) 3957–3972. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00800-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00800-4).
- [56] A. Samadi, M. Xie, J. Li, H. Shon, C. Zheng, S. Zhao, Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: A review, *Chemical Engineering Journal*. 418 (2021) 129425. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129425>.
- [57] E. Eskandari, M. Kosari, M.H. Davood Abadi Farahani, N.D. Khiavi, M. Saeedikhani, R. Katal, M. Zarinejad, A review on polyaniline-based materials applications in heavy metals removal and catalytic processes, *Separation and Purification Technology*. 231 (2020) 115901. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115901>.

---

## **PARTIE III : Résultats et Discussion**

---

# Chapitre III.1 : Rétention du Colorants Cristal violet (CV) par le composite Arginine@feuilles d'héliotrope (Arg@FH)

## III.1.1. Introduction

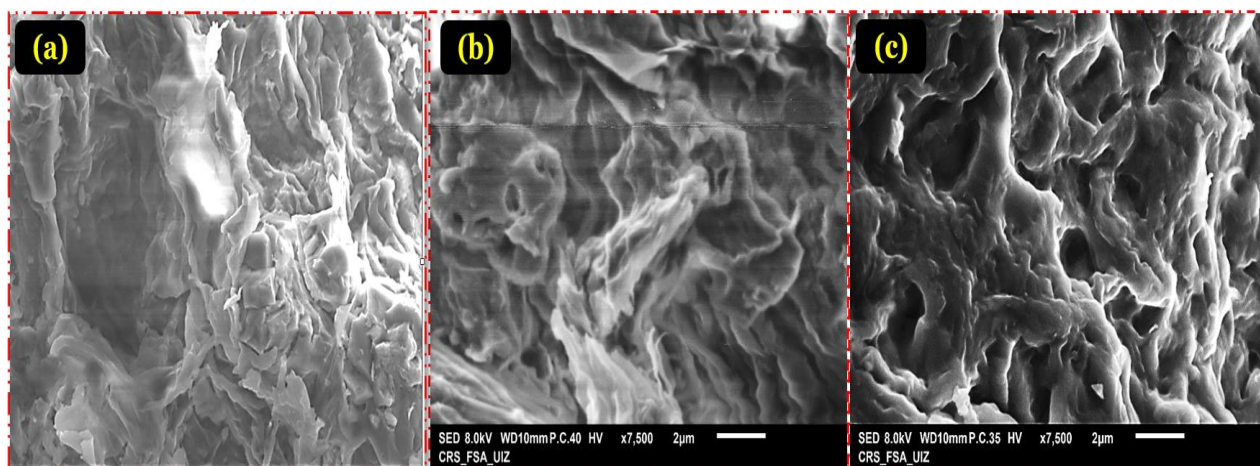
Le présent chapitre est consacré, dans sa première partie, à l'examen des propriétés structurales, morphologiques et physico-chimiques de composite Arg@FH. À travers les techniques de caractérisation utilisées (MEB-EDS, ATD/ATG, Spectroscopie IR). Nous allons examiner les différences, entre les caractéristiques entre le FH et le composite Arg@FH, qui sont nécessaires pour déterminer les propriétés physico-chimiques des adsorbants préparés. Ensuite l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la rétention de CV par le composite Arg@FH sera décrite et discutée.

## III.1.2. Caractérisations physico-chimiques de l'adsorbant Arg@FH

### III.1.2.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB permettent d'observer la morphologie de la surface des adsorbants à l'échelle du micromètre, et sont largement utilisées pour observer l'arrangement des particules à la surface des adsorbants. Dans la présente étude, les images MEB des feuilles d'héliotrope brutes utilisées, des feuilles d'héliotrope modifiées à l'arginine avant (Arg@FH) et après adsorption CV (Arg@FH-CV) sont représentées, respectivement dans les **figures III.1.1(a)-2(c)**. Il est indiqué sur la **figure III.1.1(a)**, que la surface et les pores des feuilles d'héliotrope étaient rugueux et pas suffisamment développés. Cependant, sur la **figure III.1.1(b)**, plusieurs pores d'un diamètre compris entre 1 et 6  $\mu\text{m}$  sont observés et formés sur la surface des feuilles d'héliotrope modifiées à l'arginine (Arg@FH). Cela indique que le revêtement de surface des feuilles d'héliotrope par les fonctions aminées arginine conduit à la génération de pores fins dans l'Arg@FH. Ces pores sont censés améliorer le processus d'adsorption en raison de leur porosité. Cela indique que l'arginine a contribué à l'élargissement et à la formation de pores sur la surface de l'FH, ce qui est l'une des propriétés d'un bon adsorbant qui sera efficace dans l'élimination des colorants[1], confirmant ainsi la capacité de Arg@FH à éliminer le colorant CV considéré grâce à la disponibilité de la porosité de l'adsorbant[2]. Après le

processus d'adsorption, la surface de Arg@FH **Figure III.1.1(c)**, a été recouverte de colorant CV, et la surface de Arg@FH est devenue lisse en peu de temps. D'après les résultats, nous avons supposé qu'il existait des mécanismes d'adsorption physico-chimiques à la surface de l'Arg@FH. En raison de ces différences entre les résultats du MEB, nous avons déterminé que le colorant CV était adsorbé de manière physico-chimique sur la surface de Arg@FH, et ce résultat a été confirmé par les résultats des UV et de l'IRTF.

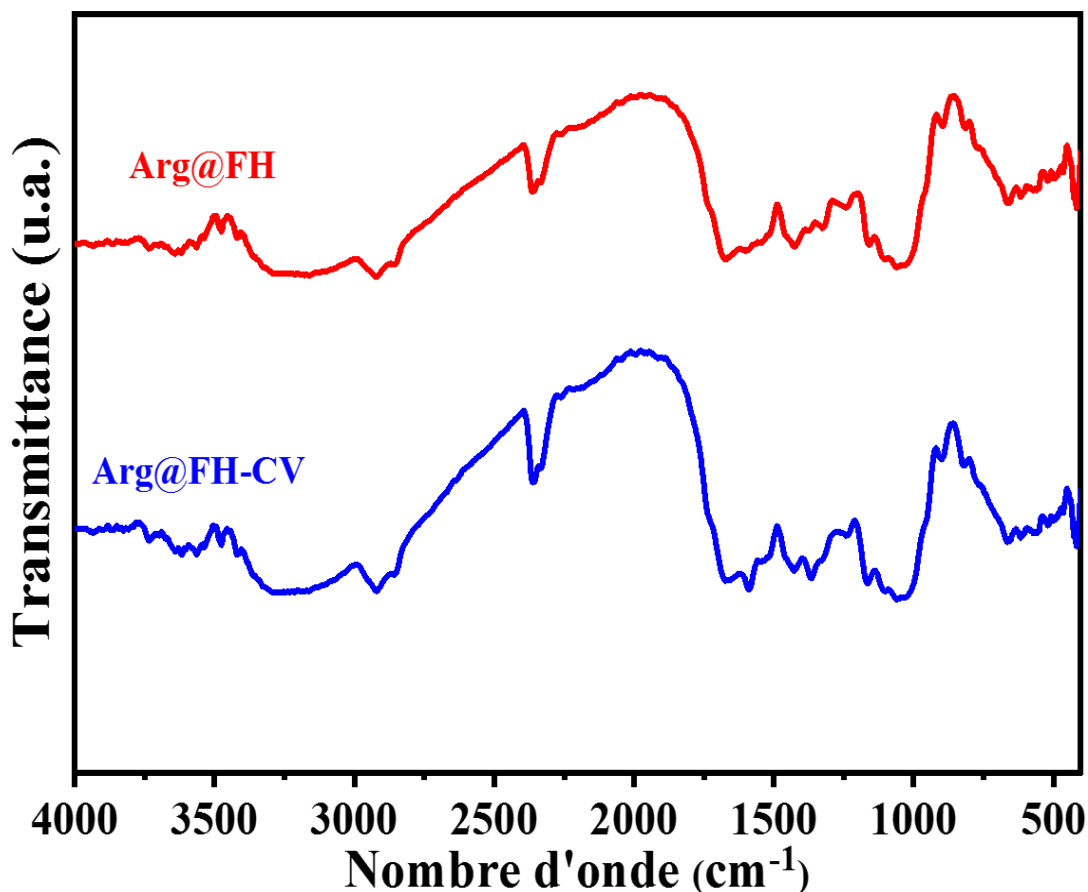


**Figure III.1. 1** Images MEB de Arginine@feuilles d'héliotrope (a, b) avant et (c) après adsorption CV

### III.1.2.2. Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).

L'IRTF est une technique essentielle pour définir les groupes fonctionnels caractéristiques qui conduisent à la performance d'adsorption. Le spectre de Arg@FH avant et après l'adsorption de CV est présenté dans la **Figure III.1.2**. Le spectre FTIR de Arg@FH indique plusieurs pics d'absorption, ce qui implique la nature complexe de l'adsorbant. La large bande à  $3440\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à l'étirement de la vibration de la liaison O-H qui se superpose aux groupes d'étirement N-H à la surface de la surface Arg@FH [3]. Le faible pic à  $2920\text{ cm}^{-1}$  a été attribué à l'étirement asymétrique de C-H présent dans la structure de la biomasse (cellulose, hémicellulose, lignine)[4]. La vibration d'étirement symétrique de C-H a donné lieu au pic à  $2855\text{ cm}^{-1}$ [5,6]. Le pic d'absorption à  $\sim 1,628\text{ cm}^{-1}$  était la caractéristique de la vibration d'étirement de C=O de l'acide carboxylique avec liaison hydrogène intermoléculaire et flexion -NH [3,5]. La

bande à  $1530\text{ cm}^{-1}$  était liée à l'étirement du C=C aromatique de la lignine [5]. Les bandes à  $1472\text{ cm}^{-1}$  et  $1347\text{ cm}^{-1}$  ont été créditées à la vibration C-O des groupes méthoxy de la lignine [4]. Les bandes à  $1228\text{ cm}^{-1}$  étaient des vibrations d'étirement C-O des acides carboxyliques et des alcools [4,6]. Les pics entre  $1140\text{ cm}^{-1}$  et  $931\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'étirement des liaisons C-O, et C-O-C de la cellulose [7]. La bande à  $882\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à la déformation C-H de la cellulose [8]. Après l'adsorption de CV, nous constatons que l'intensité des pics de O-H, C=O, et C-O ont été déplacés respectivement de  $3440\text{ cm}^{-1}$ ,  $1628\text{ cm}^{-1}$ , et  $1228\text{ cm}^{-1}$  à  $3450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1631\text{ cm}^{-1}$ , et  $1033\text{ cm}^{-1}$ . Ce qui indique qu'une interaction s'est produite entre le CV et ces groupes. Ces résultats ont montré que l'Arg@FH contient plusieurs groupes fonctionnels appartenant au CV tels que O-H, C=O, et C-O.

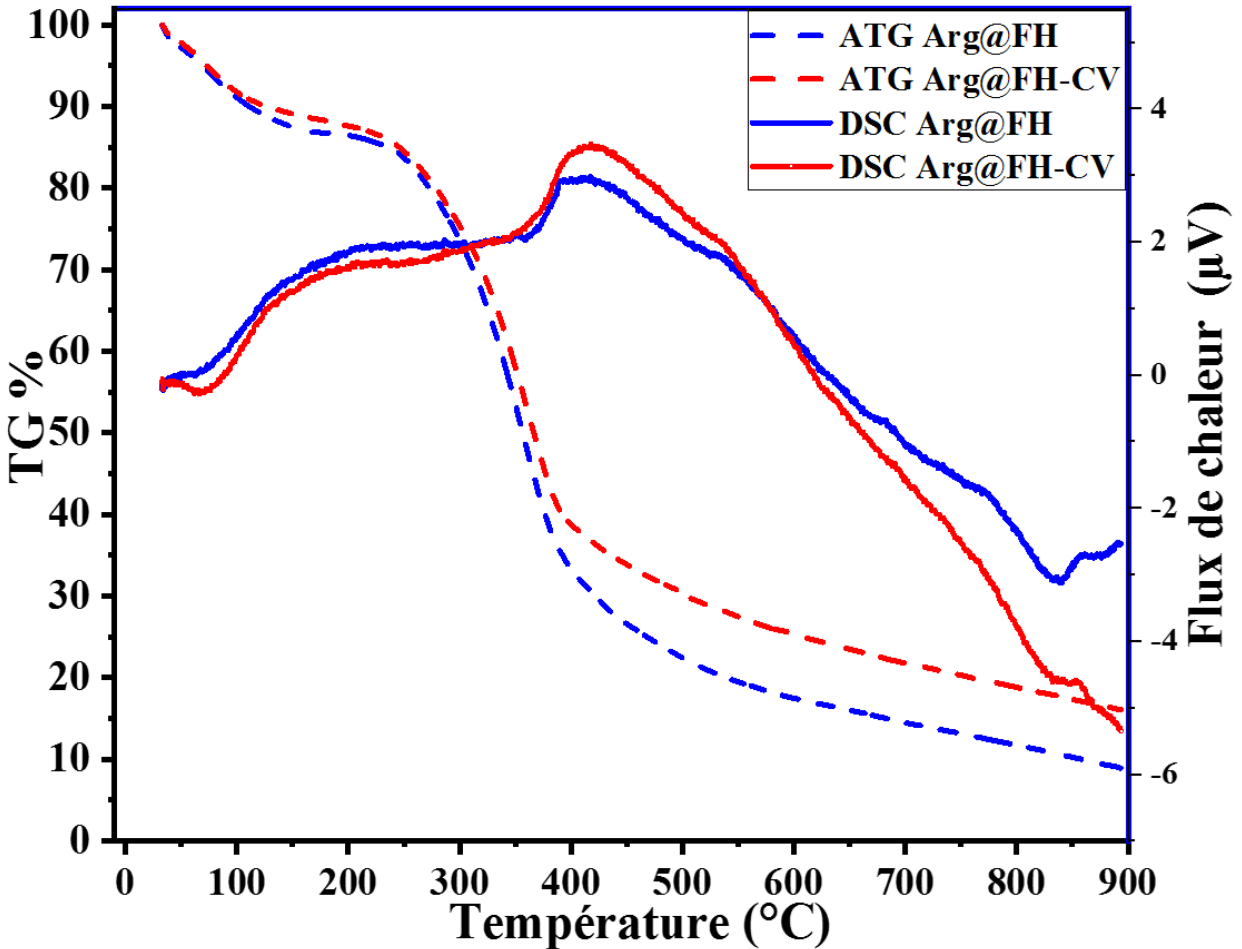


**Figure III.1. 2** Spectres FTIR de Arginine@feuilles d'héliotrope (Arg@FH) et de feuilles d'héliotrope Arg chargées de CV (Arg@FH -CV)

### III.1.2.3. Analyse thermique du composite Arg@FH

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui évalue la corrélation entre la masse de l'échantillon et le changement de température sous contrôle programmé de la température. Les profils thermogravimétriques et de flux thermique de Arg@FH avant et après l'adsorption du colorant CV sont présentés dans la **figure III.1.3**. L'analyse a été réalisée à une température comprise entre 33 °C et 900 °C. La courbe ATG du composite Arg@FH montre une perte de poids standard en quatre étapes. La phase initiale de dégradation thermique révèle une perte de poids de 5 % obtenue sous 100 °C, qui a été attribuée à la désorption d'eau physisorbée. Dans la deuxième étape, la courbe ATG a démontré une perte de poids de 9,82% jusqu'à 250 °C, attribuée à la pyrolyse de la matière organique, ainsi que la libération de certains gaz légers tels que le CO<sub>2</sub> et le CO et des éléments volatils, des résultats identiques ont été rapportés par [9]. La troisième étape a montré une perte de poids continue de 59% à 450 °C, ce qui pourrait être dû à la décomposition thermique de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine comme décrit par [10]. De plus, ce comportement est également apparent dans les pics exothermiques de l'ATD notés dans ce tableau de température. Les 17,6 % définis comme la dernière perte de poids ont été déterminés dans la gamme de température 450 °C–900 °C, ce qui pourrait être attribué à la dégradation de la lignine [9].

Une étude comparative des courbes de ATD de composite Arg@FH avant et après l'adsorption du colorant CV ne montre aucune déviation majeure dans la stabilité thermique. De plus, comparé aux 8.67% de résidu restant pour l'Arg@FH à 900 °C, 15,69 % en poids de résidus a été découvert pour le composite Arg@FH-CV. Ce résultat a permis de vérifier l'adsorption du colorant CV sur la surface de composite Arg@FH [11].



**Figure III.1. 3** Thermogrammes DSC/ATG de Arg@FH avant et après adsorption du colorant CV

### III.1.3. Rétention du Cristal violet par le composite Arginine@feuilles d'héliotrope (Arg@FH)

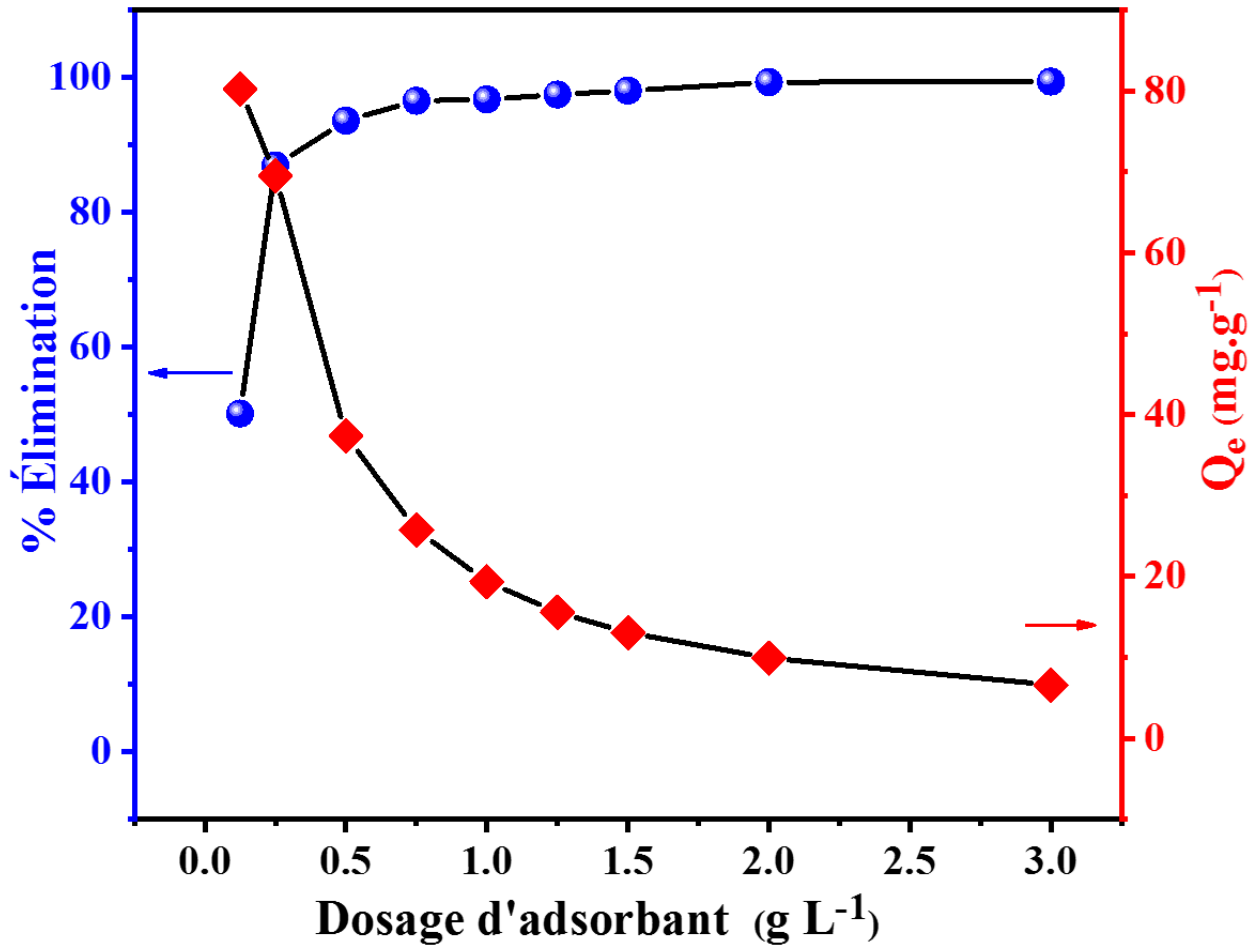
L'étude de la rétention de CV par adsorption sur le composite Arg@FH nécessite l'examen de plusieurs facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

- ✓ La quantité de l'adsorbant
- ✓ Le temps de contact soluté/solide
- ✓ Le pH du milieu
- ✓ La concentration initiale du polluant
- ✓ La température de la solution

- ✓ La régénération du matériau composite

### III.1.3.1. Effet de la quantité de l'adsorbant

Le dosage de l'adsorbant est un facteur chimique précieux car il établit la capacité de l'adsorbant pour une quantité donnée de l'adsorbant dans les conditions de travail. La **figure III.1.4** montre que la proportion d'élimination du colorant à l'équilibre est passée de 50,16 à 99,39% avec l'augmentation de la masse d'adsorbant de 0,125 à 3 g.L<sup>-1</sup>. Néanmoins, la capacité d'adsorption a révélé une tendance à la baisse avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant. Si la quantité d'adsorbant est augmentée en maintenant constante, la quantité de CV adsorbée par unité de masse diminue en raison de la diminution du nombre d'ions CV présents dans la masse de l'adsorbant. La capacité d'adsorption a diminué de 80,26 à 6,62 mg.g<sup>-1</sup> avec une augmentation de la quantité d'adsorbant (de 0,125 à 0,3 g/L). La réduction de la capacité d'adsorption est principalement attribuée à l'insaturation des sites pendant la procédure d'adsorption. Pour la quantité d'adsorbant de 0,75 g.L<sup>-1</sup>, les valeurs optimales d'élimination de CV et de capacité d'adsorption sont 96,54% et 25,74 mg/g, respectivement.

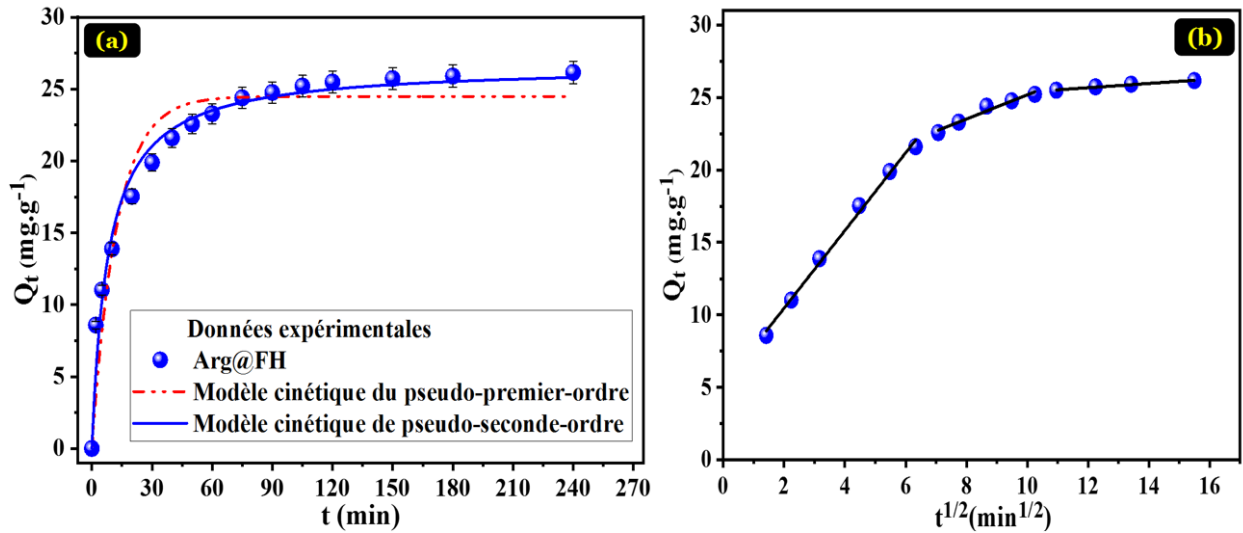


**Figure III.1. 4** Adsorption du colorant CV en fonction de la dose d'Arg@FH ( $C_0=20$  mg.L<sup>-1</sup>, temps d'adsorption=240 min, T=298 K et pH=6).

### III.1.3.2. Effet du temps de contact - Cinétique d'adsorption.

Les données cinétiques correspondant à l'adsorption de CV sur Arg@FH ont également été reproduites par le biais de trois modèles fréquemment utilisés : les modèles de pseudo-premier ordre (PPO), de pseudo-second ordre (PSO) et de diffusion intraparticulaire de Weber-Morris (DIP). Pour le modèle de pseudo-premier ordre, comme le montre la **figure III.1.5**, les valeurs de  $k_1$  et de  $q_e$  sont définies à partir du log ( $q_e - q_t$ ) en fonction du tracé de  $t$ . Les valeurs de  $k_2$  et de  $q_e$  pour le modèle de pseudo-second ordre ont été conclues à partir du tracé de  $t/q_t$  en fonction de  $t$ . Les constantes du modèle intraparticulaire ont été établies à partir de l'interception et de la pente de la courbe de  $q_t$  en fonction de  $t$  (**figure III.1.5**). Les données cinétiques ont été évaluées par l'équation cinétique indiquée ci-dessus, et les paramètres évalués sont présentés dans le

**tableau III.1.** Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) trouvé en utilisant la cinétique du pseudo-second ordre (0,9803) étaient supérieurs à ceux de la cinétique du pseudo-premier ordre (0,9342). Le valeur de  $q_{e,2cal}$  étaient plus proche de ( $q_{e,exp}$ ) obtenue expérimentalement, ce qui prouve l'aptitude du pseudo-second ordre à prédire les données expérimentales. Une excellente force d'interaction ionique entre l'Arg@FH et le CV [12]. a été révélée via le modèle de pseudo-second ordre, qui concorde avec le pH et la quantité d'effet adsorbant.



**Figure III.1. 5** Courbes d'ajustement non linéaire des modèles du PPO et du PSO (a) et courbe linéaire de DIP (b) pour l'adsorption de CV par composite Arg@FH

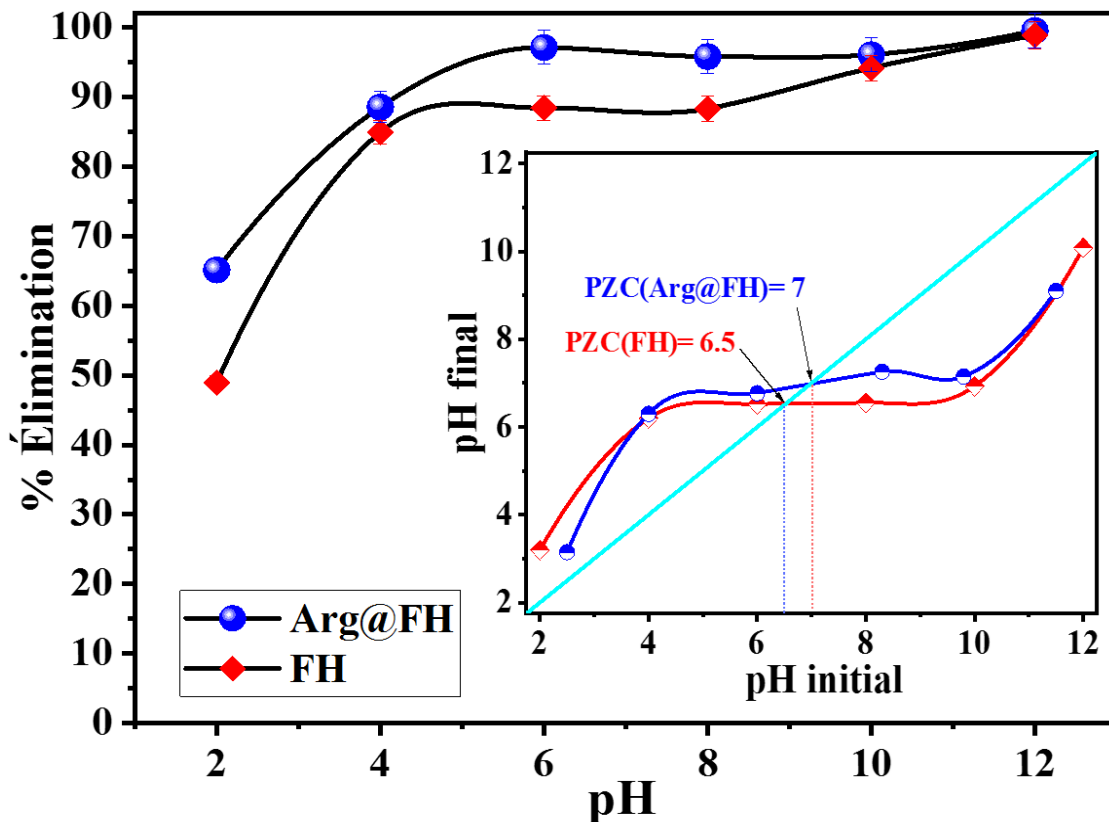
**Tableau III. 1** Paramètres des modèles PFO, PSO et IPD pour l'adsorption de CV sur le composite Arg@FH en milieu aqueux

Adsorbant	$Q_{e,exp}$ ( $mg.g^{-1}$ )	Modèle PPO			Modèle PSO				
		$k_1$	$Q_{e,1}$	$R^2$	$k_2$	$Q_{e,2}$	$R^2$		
Arg@FH	26.15	0.081	24.48	0.9342	$4.66 \times 10^{-4}$	26.66	0.9803		
Modèle DIP $Q_t = k_{DIP}t^{1/2} + \beta$									
Partie initiale linéaire			Deuxième partie linéaire			Third linear portion			
$k_{DIP,1}$	$\beta_1$	$R^2$	$k_{DIP,2}$	$\beta_2$	$R^2$	$k_{DIP,3}$	$\beta_3$	$R^2$	
Arg@FH	2.68	5.11	0.9953	0.83	16.84	0.9650	0.15	23.92	0.9886

**Notation** :  $k_{PPO}(\text{min}^{-1})$ ,  $k_{PSO}(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$  et  $k_{DIP}(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5})$  désignent respectivement les constantes de taux PPO, PSO et DIP.  $\beta(\text{mg.g}^{-1})$  indique l'épaisseur de la couche limite.  $Q_e$  et  $Q_t$  représentent respectivement les quantités ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) de CV adsorbées à l'équilibre et au temps  $t$ .

### III.1.3.3. Effet du pH de la solution

Le pH est un paramètre important car il influence la protonation et la déprotonation de l'adsorbant ainsi que les groupes fonctionnels de l'adsorbat, en apprivoisant leur interaction électrostatique [1]. À cet égard, l'adsorption du colorant cationique CV est influencé par le pH de la solution en raison des mécanismes fortement dépendants du pH, comme l'échange d'ions, la complexation ou des forces de rétention électrostatiques[13]. Pour cette raison, l'influence du pH sur l'adsorption du CV vers les sites de surface de feuilles purs (FH) ou des sites de surface Arg- feuilles modifiés (Arg@FH) a été considérée dans une gamme de pH de 2-12, les solutions ont été régulées aux valeurs choisies par l'addition de HCl (0,1 N) et de NaOH (0,1 N), tandis que la concentration du CV a été maintenue à 20 mg/L, la température à 298 K et la masse de l'adsorbant feuilles pur ou Arg@FH à 0,75 g.L<sup>-1</sup>(**Figure III.1.6**). Il a été remarqué que l'adsorption de CV sur la surface de FH et Arg@FH est extrêmement dépendante du pH. Dans un milieu acide, à un pH inférieur à 6, le pourcentage d'adsorption augmente en améliorant le pH initial. L'adsorption optimale de CV a été atteinte à pH>6. De plus, on a observé que les valeurs de PZC de FH et de Arg@FH étaient respectivement de 6,5 et 7,0 (encart dans la **figure III.1.6**). Au pH<PZC, les molécules de CV et les surfaces des adsorbants ont les mêmes charges. Cela déclenche des interactions répulsives entre l'adsorbat et l'adsorbant et, par conséquent, inhibe l'adsorption du CV. De plus, l'efficacité de l'élimination des CV diminue avec la réduction du pH de la solution en raison de l'augmentation du phénomène de répulsion. Par conséquent, une forte compétition entre les ions CV et H<sup>+</sup> vers les sites actifs de l'adsorbant ne peut être négligée dans les environnements acides. De plus, l'adsorption de CV sur les sites de surface des feuilles vierges et de Arg@FH à pH>PZC, a été principalement soutenue par le phénomène d'attraction électrostatique se produisant entre le colorant CV cationique et les sites de surface adsorbants chargés négativement (groupes fonctionnels déprotonés).

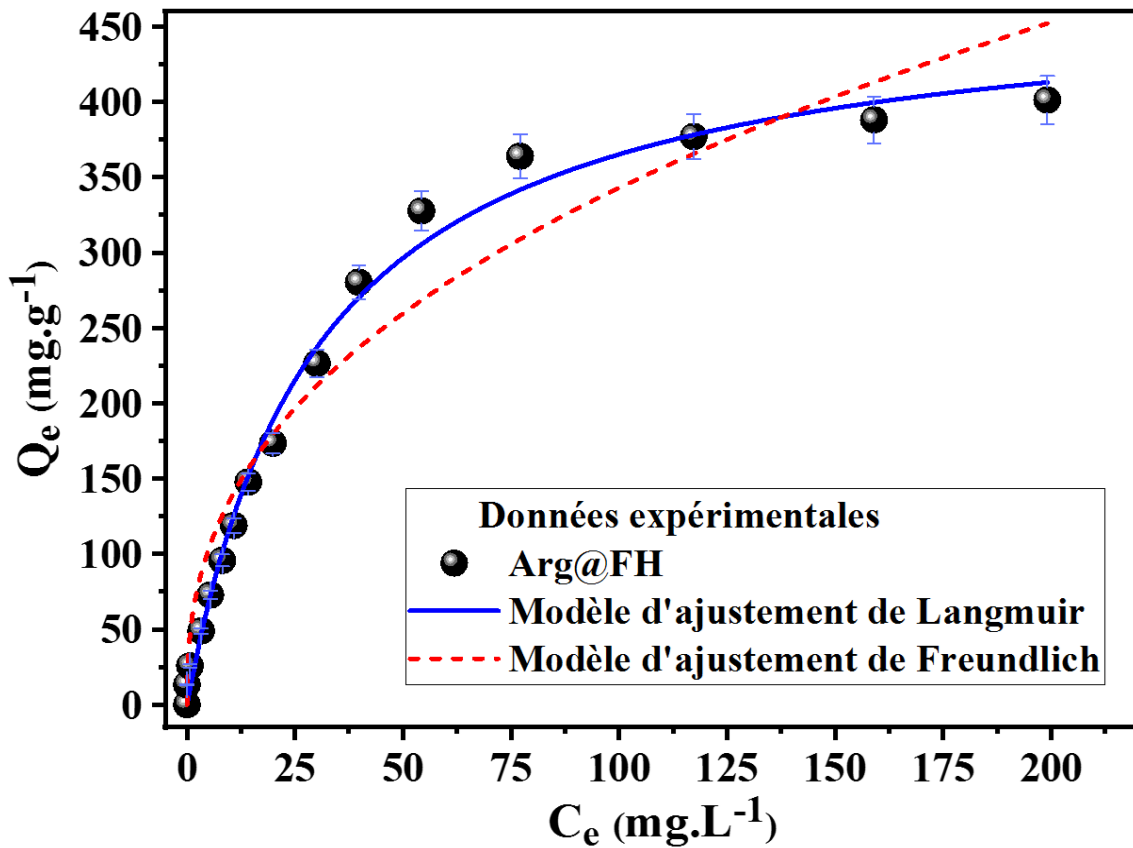


**Figure III.1. 6** Influence du pH sur l'efficacité de l'adsorption du colorant CV en présence de FH et Arg@FH ( $C_0=20$  mg/L, temps d'adsorption=240 min, quantité d'adsorbant= $0,75$  g.L<sup>-1</sup> et  $T= 298$  K). L'encart représente le PZC de FH et Arg@FH

### III.1.3.4. Effet de la concentration initiale - Isotherme d'adsorption

L'équilibre des isothermes d'adsorption joue un rôle crucial dans l'examen de la distribution des molécules de colorant CV à l'interface liquide/Arg@FH. L'étude de l'adsorption à l'équilibre a été menée dans les facteurs expérimentaux optimaux. Les modèles isothermes de Langmuir [14] et de Freundlich [12] ont été employés pour décrire l'équilibre d'adsorption du colorant CV sur la surface de Arg@FH. La théorie de l'isotherme de Langmuir adopte une couverture d'adsorbant monocouche sur une surface adsorbante homogène où chaque site d'adsorption est identique et énergétiquement égal [14]. En revanche, le modèle isotherme de Freundlich convient à une surface adsorbante hétérogène avec une adsorption multicouche et prévoit que la concentration d'adsorbant sur l'adsorbant s'améliore lorsque la concentration d'adsorbant dans la solution augmente [12]. L'adsorption de CV sur l'Arg@FH ainsi que les isothermes de Langmuir et de Freundlich ajustées sont présentées dans la **figure III.1.7**. Les valeurs des paramètres

sont affichées dans le **tableau III.2**. La comparaison des valeurs des coefficients de régression a révélé que le modèle de Langmuir est plus adapté que celui de Freundlich pour expliquer l'adsorption du CV sur la surface Arg@FH. Bien que la capacité d'adsorption calculée par la monocouche de Langmuir ( $Q_m = 475,5 \text{ mg.g}^{-1}$ ) était raisonnablement adaptée à la valeur pratique ( $Q_{m,\text{exp}} = 401,2 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Par conséquent, l'adsorption de CV sur l'Arg@FH est une couverture monocouche sur les sites de liaison qui sont énergétiquement homogènes, comme décrit par le modèle de Langmuir.



**Figure III.1. 7** Courbes d'isothermes non linéaires de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de CV sur l'Arg@FH

**Tableau III. 2** Paramètres de régression non linéaire des modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de CV sur le réseau Arg@FH

Adsorbant	$Q_{exp}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	Langmuir			Freundlich		
		$Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$n_f$	$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>Arg@FH</b>	401.2	475.5	0.0331	0.9931	2.492	54.04	0.9486

La capacité d'adsorption la plus élevée de Arg@FH pour le CV correspondait aux résultats de plusieurs adsorbants définis dans la littérature, comme le montre le **tableau III.3**. D'après le **tableau III.3**, on peut supposer que Arg@FH présente une capacité d'adsorption élevée ou équivalente par rapport à d'autres matériaux adsorbants peu coûteux. Cette capacité d'adsorption plus élevée pour l'élimination du CV par Arg@FH par rapport aux autres adsorbants est due à la fonctionnalisation par l'arginine, qui signifie l'obtention de plus de fonctions, ce qui favorise les interactions entre les fonctions de l'adsorbant et les molécules de colorant CV.

**Tableau III. 3** Comparaison des capacités maximales d'adsorption de Arg@FH pour l'élimination du CV et d'autres adsorbants abordés dans les études publiées précédemment

Matériau	$Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	Référence
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> treated Cucumis sativus	12.09	[15]
Acid activated sintering process red mud	21	[16]
Alginate/acidactivated bentonite	390.7	[17]
EDTA-Cross-Linked β-cyclodextrin	104.03	[18]
Glutamic acid modified chitosan magnetic composite	371.5	[19]
Chitosanmagnetic composite	86.6	[19]
<b>Arg@FH</b>	<b>475.5</b>	Étude actuelle

### III.1.3.5. Effet de la température - Paramètres thermodynamiques

Pour expliquer la conduite thermodynamique de la procédure d'adsorption, les facteurs thermodynamiques comme l'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) ont été acquis à partir de l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption de CV sur Arg@FH. L'évaluation des résultats a été réalisée à l'aide des équations (III.1.1) et (III.1.2)[1,20].

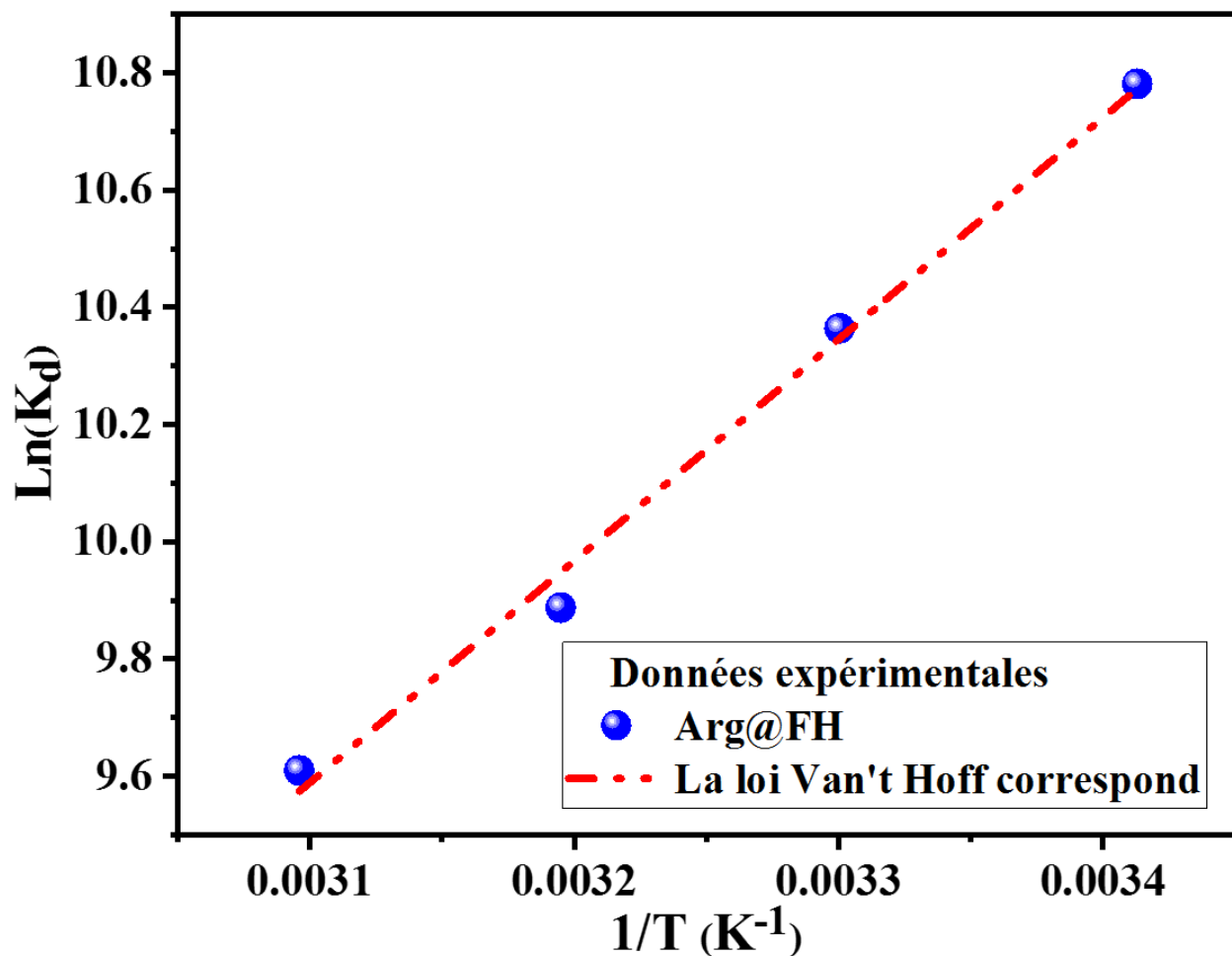
$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{III.1.1})$$

$K_d$  : constante de distribution à l'équilibre spécifiée par l'équation suivante :

$$K_d = \frac{Q_d}{C_e} \quad (\text{III.1.2})$$

où T (K) est la température absolue,  $R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , et  $\rho$  (mg/l) signifie la densité de l'eau.

Les facteurs thermodynamiques ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ , et  $\Delta S^\circ$ ) obtenus à partir du tracé  $\ln K_d$  Vs.  $1/T$  (**Figure III.1.8**) sont représentés dans le **Tableau III.4**. Le  $\Delta G^\circ$  évalué à toutes les températures était négatif, ce qui signifie que le processus d'adsorption est spontané [1,20]. L'adsorption de CV sur Arg@FH est une réaction exothermique prouvée par les valeurs négatives de  $\Delta H^\circ$  obtenues.  $\Delta S^\circ$  est utilisé pour définir l'échange d'ions à l'interface solide-liquide par le processus d'adsorption. Le  $\Delta S^\circ$  obtenu était également négatif, ce qui confirme la nature exothermique de l'adsorption de CV sur Arg@FH [3,21].



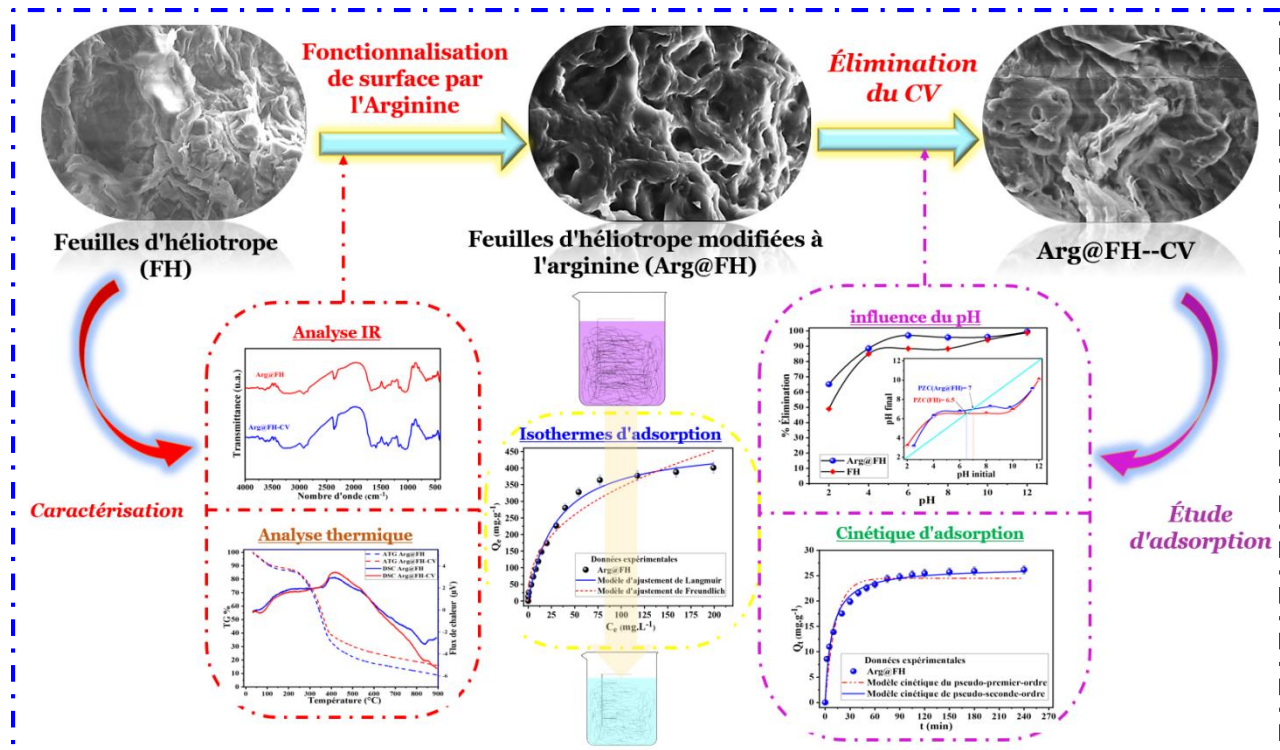
**Figure III.1. 8** Variations de  $\text{Ln}K_d$  en fonction de  $1/T$  pour l'adsorption du CV sur le composite BTCA-Arg@FH

**Tableau III. 4** Les valeurs des paramètres thermodynamiques liés à l'adsorption du colorant CV sur Arg@FH

Adsorbant	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )			
			293K	303K	313K	323K
Arg@FH	-31.42	-17.71	-26.25	-26.09	-25.72	-25.80

### III.1.4. Conclusion

Dans le présent travail, une feuille d'héliotrope modifiée par l'arginine (Arg@FH) a été synthétisée et appliquée comme adsorbant pour l'élimination du colorant CV d'un milieu aqueux. L'adsorbant a été caractérisé en utilisant différentes techniques instrumentales, à savoir MEB, IR et ATD-ATG. Des expériences de méthode discontinue ont été réalisées à température ambiante pour étudier l'influence de différents paramètres sur l'adsorption de CV sur Arg@FH. Les résultats ont montré que la quantité d'adsorption de colorant CV augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant, le temps de contact, la quantité d'adsorbant, la température du système et le pH de la solution. Il a été constaté que la capacité optimale d'adsorption de CV sur Arg@FH est de l'ordre de  $25,74 \text{ mg.g}^{-1}$  avec un pourcentage d'élimination de 96,54% pour une concentration de CV de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , une quantité de  $0,75 \text{ g.L}^{-1}$  de l'adsorbant, un  $\text{pH}=6$ , et une température de  $298 \text{ K}$ . De plus, les modèles de Langmuir et de pseudo-second ordre ont été les modèles les plus satisfaisants pour décrire le phénomène d'adsorption. Les résultats obtenus permettent de conclure que l'adsorbant Arg@FH est considéré comme un matériau très efficace et écologique pour l'élimination des colorants textiles des effluents industriels.



## Chapitre III.2 : Rétention du Colorants Orange G (OG) par le composite Polyaniline@feuilles d'héliotrope (PANI@FH)

### III.2.1. Introduction

Les feuilles d'héliotrope sont abondantes, bon marché et facilement accessibles dans les régions du Maroc. Ces feuilles n'ont aucune utilité dans le domaine commercial et ne sont pas consommées par le bétail.

Il n'y a pas des travaux publiés précédemment sur l'utilisation de ces feuilles avec la polyaniline pour éliminer les colorants des solutions aqueuses. Par conséquent, le composite de polyaniline avec de la poudre de feuille d'héliotrope (PANI@FH) comme bio-sorbant peu coûteux et abondant pourrait être une alternative pour l'élimination des colorants des eaux usées.

Dans cette étude, nous avons synthétisé un biocomposite de feuilles d'héliotrope recouvertes de polyaniline (PANI@FH) via une polymérisation oxydative interfaciale in situ facile. Le biocomposite PANI@FH préparé a été utilisé pour l'élimination du colorant textile Orange G (OG) de solutions aqueuses comme contaminant organique typique. Les effets des paramètres physico-chimiques sur l'efficacité de l'élimination ont été étudiés. La modélisation des isothermes d'équilibre, des modèles cinétiques et des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant OG sur le biocomposite PANI@FH a été évaluée. La capacité de recyclage dans le but d'étudier la stabilité du matériau a également été évaluée.

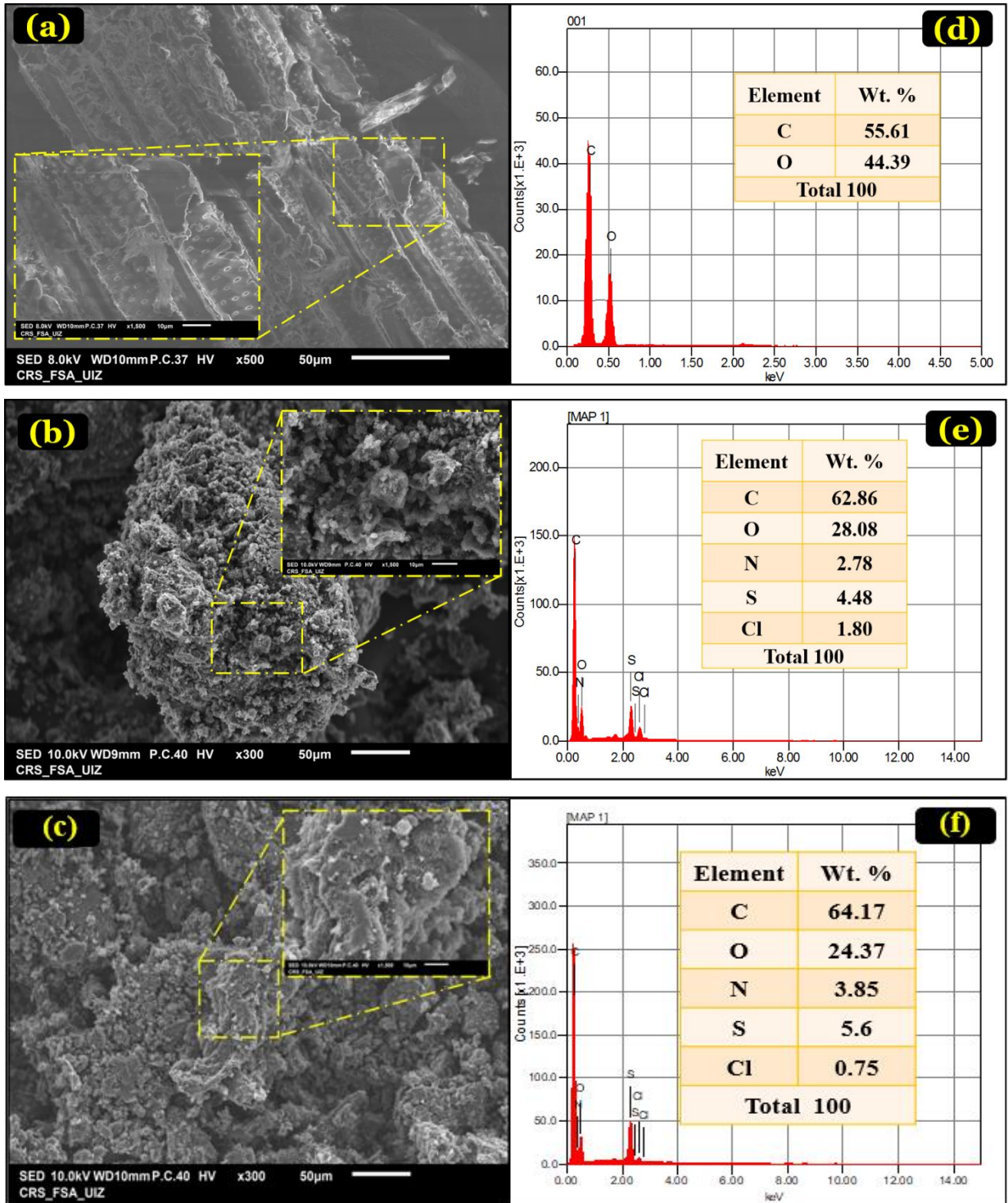
### III.2.2. Caractérisations physico-chimiques de l'adsorbant PANI@FH

#### III.2.2.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB de la **figure 2** permettent d'observer la morphologie de la surface des adsorbants au niveau du micron et sont généralement utilisées pour analyser l'arrangement des particules à la surface des adsorbants. Dans la présente étude, les images MEB des feuilles d'héliotrope brutes utilisées, des feuilles d'héliotrope enrobées de PANI avant et après l'adsorption du colorant OG sont représentées dans la **Figure**

**2(a-c)**, respectivement. Comme on peut le voir sur la **Figure III.2.1(a)**, l'analyse SEM a révélé que le FH brut représente la structure typique des feuilles, avec des stomates observés sur l'échantillon. Tandis que l'image SEM du biocomposite PANI@FH a révélé que le PANI a été successivement appliqué sur la surface du FH, ce qui a entraîné la création de pores dans la structure du biocomposite. Cette morphologie irrégulière et poreuse peut faciliter la pénétration et la diffusion des molécules adsorbées dans la surface interne du biocomposite PANI@FH. Cependant, après l'adsorption du colorant OG (**Figure III.2.1(c)**), la surface du biocomposite PANI@FH est presque entièrement recouverte de molécules de colorant, confirmant l'adsorption des molécules de colorant OG sur les pores du biocomposite PANI@FH.

L'analyse EDX (**Figure III.2.1(e-f)**) a été utilisée afin de déterminer les principaux éléments du biosorbant brut (FH), du biocomposite (PANI@FH) avant l'adsorption du colorant OG, et du biocomposite (PANI@FH) après l'adsorption du colorant OG. Comme on peut le voir sur la **figure III.2.1(d)**, les principaux constituants des feuilles FH brutes employées étaient uniquement C et O, sans refléter la présence d'aucun métal inorganique. La **figure III .2.1(e)** indique l'existence de tous les atomes attribuables au FH (C et O) ainsi que ceux du polymère PANI tels que le soufre (S), le chlorure (Cl) et l'azote (N). De plus, aucun autre pic lié à des éléments d'impureté n'a été trouvé, démontrant la pureté du biocomposite PANI@FH synthétisé. L'analyse EDX du biocomposite PANI@HL après l'adsorption du colorant OG (**Figure III.2.1(f)**) montre une augmentation des teneurs en O et N. De plus, la teneur en C dans le PANI@HL a diminué, indiquant la fixation du colorant sur le biosorbant tel que préparé. De même, la teneur en C dans le PANI@HL a diminué, indiquant la fixation du colorant sur le biosorbant tel que préparé.



**Figure III.2. 1** Images MEB de FH (a), PANI@FH (b), PANI@FH -OG (c). Analyse élémentaire EDS de FH (d), PANI@FH (e) et PANI@FH -OG (f).

### III.2.2.2. Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).

La technique IR-TF est un outil essentiel pour identifier les groupes fonctionnels responsables de l'adsorption des colorants. Les spectres des feuilles de FH avant et après la réaction de polymérisation sont illustrés dans la **figure III.2.2**. Les pics des spectres IR-TF ont été attribués à divers groupes et liaisons en fonction de leur nombre d'ondes respectifs ( $\text{cm}^{-1}$ ). Les spectres des feuilles FH présentent un large pic dans la région de  $3410\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$ , attribué à la vibration d'étirement O-H liée aux molécules de cellulose et de lignine ou à l'eau adsorbée [22–24]. Le pic à  $2925\text{ cm}^{-1}$  est dû aux vibrations d'étirement des liaisons C-H associées à la présence du groupe  $-\text{CH}_3$  ou  $-\text{CH}_2$  [22–24]. Les pics centrés à  $1740\text{ cm}^{-1}$  et  $1633\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations C = O du groupe carbonyle (existence de liaisons carboxyliques) et à l'étirement du cycle aromatique C = O, respectivement [22–24]. De plus, la figure indique la présence de bandes d'absorption dans la gamme  $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ , attribuées à l'étirement C-H. Enfin, la bande apparue à  $1034\text{-}1156\text{ cm}^{-1}$  est probablement attribuée à l'étirement du C-O dans les alcools [22–24]. Le spectre FT-IR du PANI@FH montre l'apparition de nouveaux pics caractéristiques. Les pics à  $1596\text{ cm}^{-1}$  et  $1496\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à l'étirement typique C=C des cycles quinoïdes et benzénoïdes, respectivement [25]. L'existence de ces deux bandes confirme la formation du PANI et l'existence de ses groupes amine et imine [20,25]. La bande à  $1304\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de flexion N-H. Le pic observé à  $822\text{ cm}^{-1}$  pourrait être attribué à la déformation de C-H dans le cycle benzénoïde de PANI@FH. Le pic observé à  $812\text{ cm}^{-1}$ , peut être attaché à l'étirement de la liaison C-H hors du plan. La bande d'absorption assignée à  $625\text{ cm}^{-1}$  est associée à la vibration de valence de la liaison C-C [20,25]. Ces données donnent des informations qualitatives en indiquant le dépôt de PANI sur la surface du FH. Les changements caractéristiques observés dans le spectre FTIR de PANI@FH après l'élimination du colorant OG indiquent que certains pics ont été déplacés ou ont disparu, et de nouveaux pics ont également été détectés. Ces changements assignés dans le spectre montrent les interactions des molécules de colorant avec les groupes fonctionnels pendant l'adsorption [20,25].

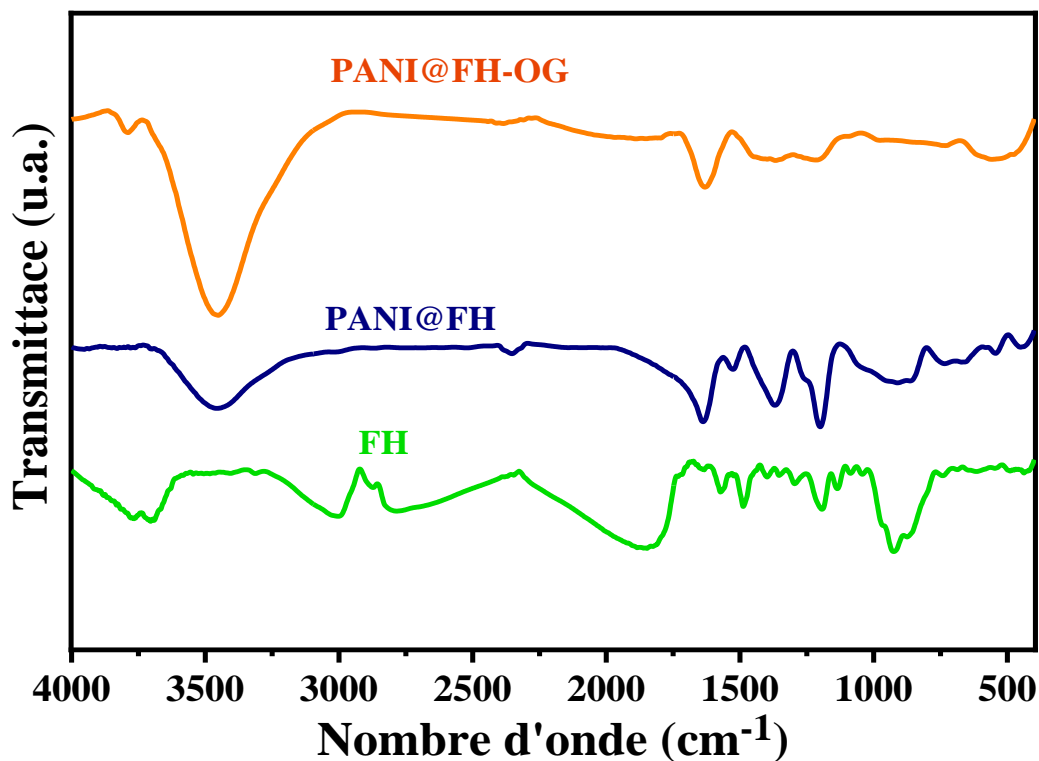


Figure III.2. 2 Spectre IR-TF de (a) FH, (b) PANI@FH, (C) PANI@FH-OG

### III.2.3. Rétention du Orange G par le composite Polyaniline@feuilles d'héliotrope (PANI@FH)

#### III.2.3.1. Effet de la quantité de l'adsorbant

Afin de déterminer la dose minimale d'adsorbant permettant d'atteindre une absorption maximale, l'influence des doses de FH, PANI et PANI@FH sur l'adsorption de l'orange G a été évaluée entre 0,25 et 2 g.L<sup>-1</sup>. Comme le montre la **Figure III.2.3(a-b)**, l'efficacité d'adsorption et l'absorption du colorant OG par le biocomposite PANI@FH représentent une capacité d'adsorption plus élevée par rapport au FH seul. Ceci a été expliqué par la formation de PANI uniformément dispersé sur les particules FH, qui était responsable de l'effet synergique PANI@FH. De plus, le biocomposite PANI@FH a démontré une plus grande efficacité d'élimination du colorant OG et une capacité d'adsorption plus élevée par rapport au PANI seul. Ainsi, un effet synergique du PANI et du FH sur la promotion de l'adsorption du colorant OG a été observé. De plus, l'élimination du colorant OG dépend significativement de la quantité de PANI@FH, atteignant 95.2% à 0.75 g.L<sup>-1</sup>. Cette tendance peut être expliquée par l'augmentation du

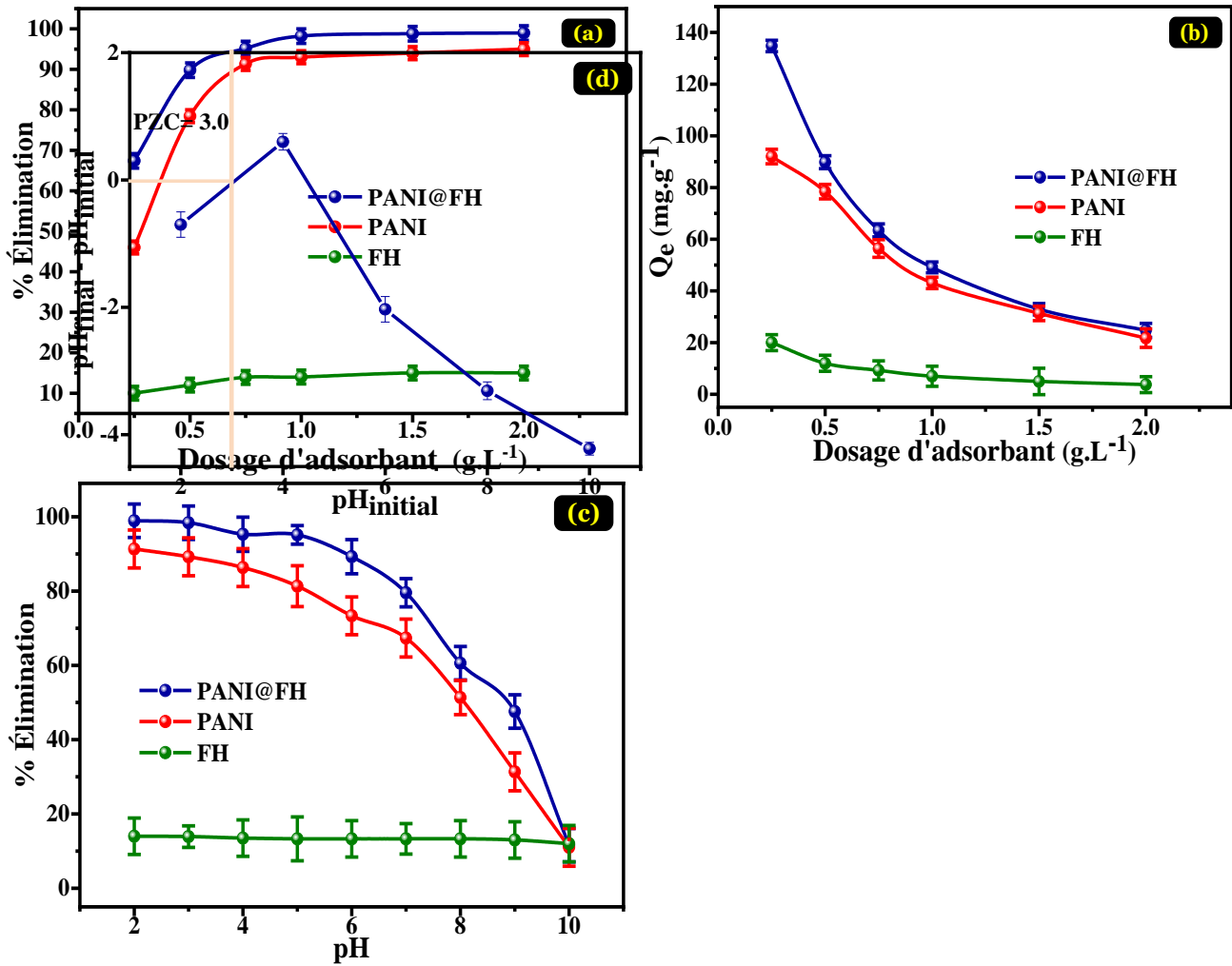
nombre de sites de liaison de l'adsorbat disponible [26].Après cela, lorsque le dosage de PANI@FH a augmenté au-delà de 0,75 g.L<sup>-1</sup>, il n'y a pas eu de changement significatif dans l'efficacité d'élimination du colorant OG. De plus, la capacité d'adsorption a diminué, ce qui pourrait être dû à la formation d'agrégats de particules adsorbantes, ce qui pourrait minimiser la disponibilité des sites de surface pour l'adsorption du colorant OG [26]. Finalement, on peut déduire que 0,75 g.L<sup>-1</sup> de PANI@FH est la dose optimale pour tous les tests d'adsorption suivants.

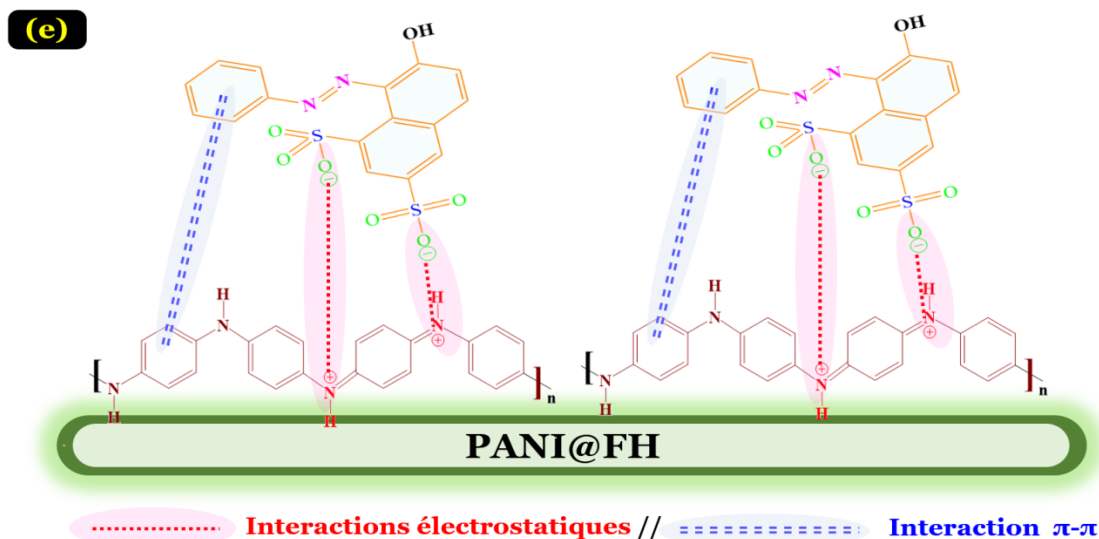
### III.2.3.2. Effet du pH de la solution

Le pH de la solution est très important dans les expériences d'adsorption, afin d'évaluer l'effet des facteurs opérationnels. Le pH au point de charge zéro (pH<sub>PZC</sub>) a été trouvé à 3.0, ce qui signifie que la surface du PANI@FH as-synthétisé a été exposée positivement à pH < pH<sub>PZC</sub>, tandis que la surface de l'adsorbant était chargée négativement à pH > pH<sub>PZC</sub>.

La **figure III.2.3(c)** illustre la gamme de pH de 2.0 à 10.0. L'élimination du colorant OG par le biocomposite PANI@FH représente une capacité d'adsorption plus élevée par rapport à FH et PANI seuls. Par conséquent, la meilleure efficacité d'élimination de l'OG a été obtenue dans des conditions acides (97,8 % à pH ≤ 3).L'adsorption du colorant OG sur la surface PANI@FH est plus favorable à des valeurs de pH inférieures aux valeurs de pH<sub>PZC</sub> en raison des attractions électrostatiques[27]. Par ailleurs, à pH > pH<sub>PZC</sub>, le processus d'adsorption n'est pas favorable en raison des forces de répulsion électrostatiques entre les molécules de colorant anionique et la surface adsorbante chargée négativement. De plus, le PANI pur a présenté une dépendance significative au pH, et une forte diminution de l'efficacité d'élimination du colorant a été remarquée lorsque le pH de la solution augmente. Au contraire, il n'y a pas d'adsorption du colorant OG par le FH pur. Par conséquent, nous pouvons conclure que l'adsorption du colorant OG sur l'adsorbant tel que préparé est exécutée par les interactions électrostatiques, ainsi que l'implication des π-π [28,29].Il convient de noter que le rôle pivot des interactions électrostatiques et π-π jouent un rôle essentiel dans le mécanisme d'adsorption du colorant OG. À la lumière de la discussion présentée ci-dessus, une présentation graphique du mécanisme d'adsorption proposé est illustrée à la **figure**

III.2.3(e). Bien que le pH 5 ait été choisi comme le pH optimal pour réaliser les tests d'adsorption suivants.



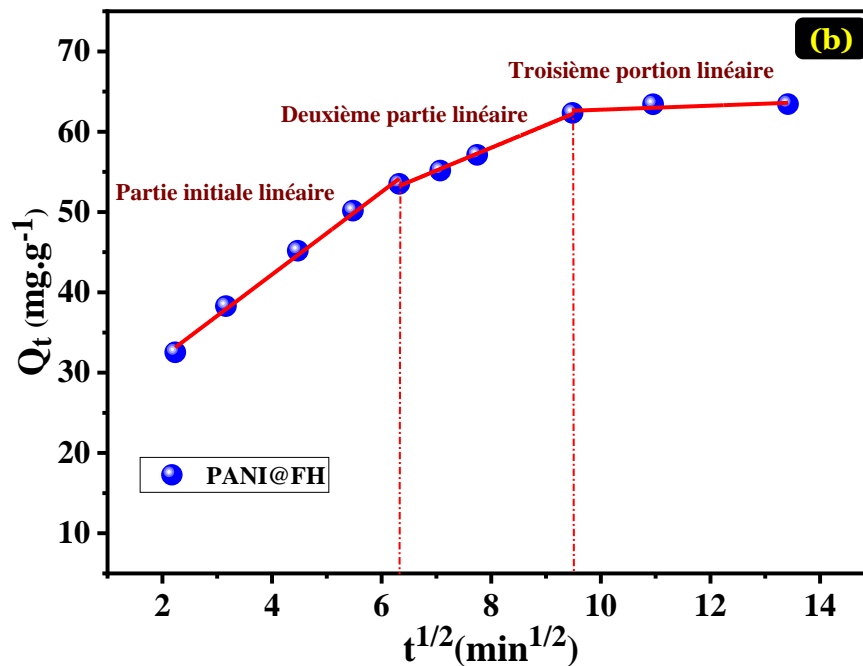
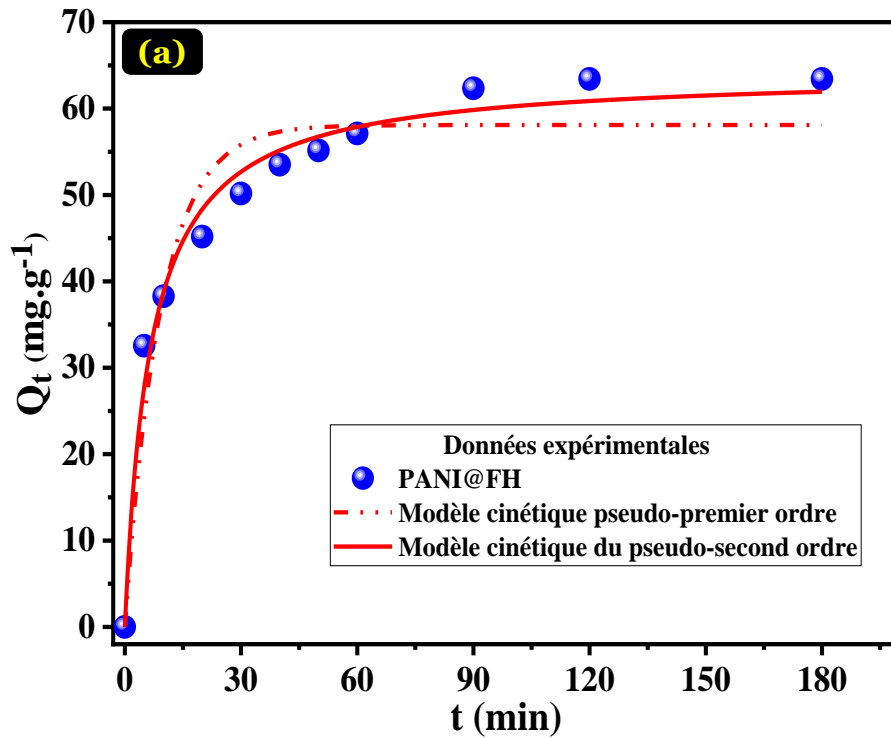


**Figure III.2. 3** Adsorption du colorant OG en fonction (a-b) de la dose de PANI@FH ( $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ , temps d'adsorption = 3 h,  $T = 298 \text{ K}$  et  $\text{pH} = 5$ ), (c) du pH initial ( $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ , temps d'adsorption = 3 h, concentration de l'adsorbant =  $0,75 \text{ g.L}^{-1}$  et  $T = 298 \text{ K}$ ), (d) courbe PZC du composite PANI@FH, (e) présentation schématique du mécanisme d'adsorption proposé

### III.2.3.3. Effet du temps de contact - Cinétique d'adsorption.

Afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'élimination du colorant OG sur le composite PANI@FH, la capacité d'absorption de l'OG a été évaluée en fonction du temps de contact pour une concentration initiale d'OG de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $\text{pH} (5.0)$  et  $298 \text{ K}$ . La capacité d'absorption augmente avec le temps de contact. Comme on peut le voir dans la **Figure III.2.4**, le colorant OG commence à s'adsorber rapidement sur le PANI@FH dans la première heure de contact, en raison de la disponibilité des sites vacants d'adsorption de l'OG. Par la suite, le taux d'élimination du colorant OG devient plus lent jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption à 90 minutes. Ainsi, la capacité d'adsorption du composite PANI@FH est liée à la spécificité de l'interaction entre l'ion polluant et la surface adsorbante [11]. Les données cinétiques ont été décrites par des modèles cinétiques de diffusion pseudo-première ordre, pseudo-second ordre et intra-particulaire, après une analyse de régression non linéaire. Les équations non linéaires et les résultats de l'ajustement des modèles cinétiques sont résumés dans le **tableau III.5** et la **figure III.2.4(a)**. Comme le montre la **figure III.2.4(a)**, le modèle pseudo-second ordre avec  $R^2$  de  $0,9828$  est le modèle qui présente

un facteur de corrélation plus élevé que le modèle pseudo-première ordre (0,9321). De plus, la capacité d'adsorption calculée par le modèle de pseudo-second ordre s'est avérée proche de la capacité expérimentale, ces résultats démontrent qu'un modèle de pseudo-second ordre est approprié pour prédire le processus d'adsorption de l'OG. Le modèle de diffusion intraparticulaire a été utilisé pour évaluer le mécanisme de transfert de masse qui s'est produit pendant l'expérience de sorption. Mécanisme de transfert de masse qui s'est produit pendant l'expérience de sorption [20]. Les facteurs d'ajustement sont présentés dans le **tableau III.5**. La **figure III.2.4(b)** illustre que l'élimination du colorant OG sur le PANI@H a été réalisée en trois étapes différentes. L'étape initiale est la diffusion de la solution vers la surface externe de l'adsorbant (diffusion en couche limite). La deuxième étape est attribuable à la pénétration des molécules OG à travers les pores de l'adsorbant (diffusion intraparticulaire). La dernière étape représente le stade d'équilibre de l'adsorption [30]. En outre, les lignes d'ajustement du modèle de diffusion intraparticulaire ne sont pas passées par l'origine ( $C \neq 0$ ), ce qui suggère que l'adsorption par diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitant la vitesse pendant le processus d'adsorption du colorant OG sur le PANI@FH. Par conséquent, la diffusion de la couche limite et la diffusion intra-particulaire sont simultanément impliquées dans la technique d'adsorption de l'OG.



**Figure III.2. 4(a)** Courbes d'ajustement non linéaire des modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre et **(b)** Graphique linéaire de diffusion intraparticulaire de Weber-Morris pour l'adsorption de OG par composite PANI@FH

**Tableau III. 5** Paramètres des modèles PPO, PSO et DIP pour l'adsorption de OG sur le composite PANI@FH en milieu aqueux

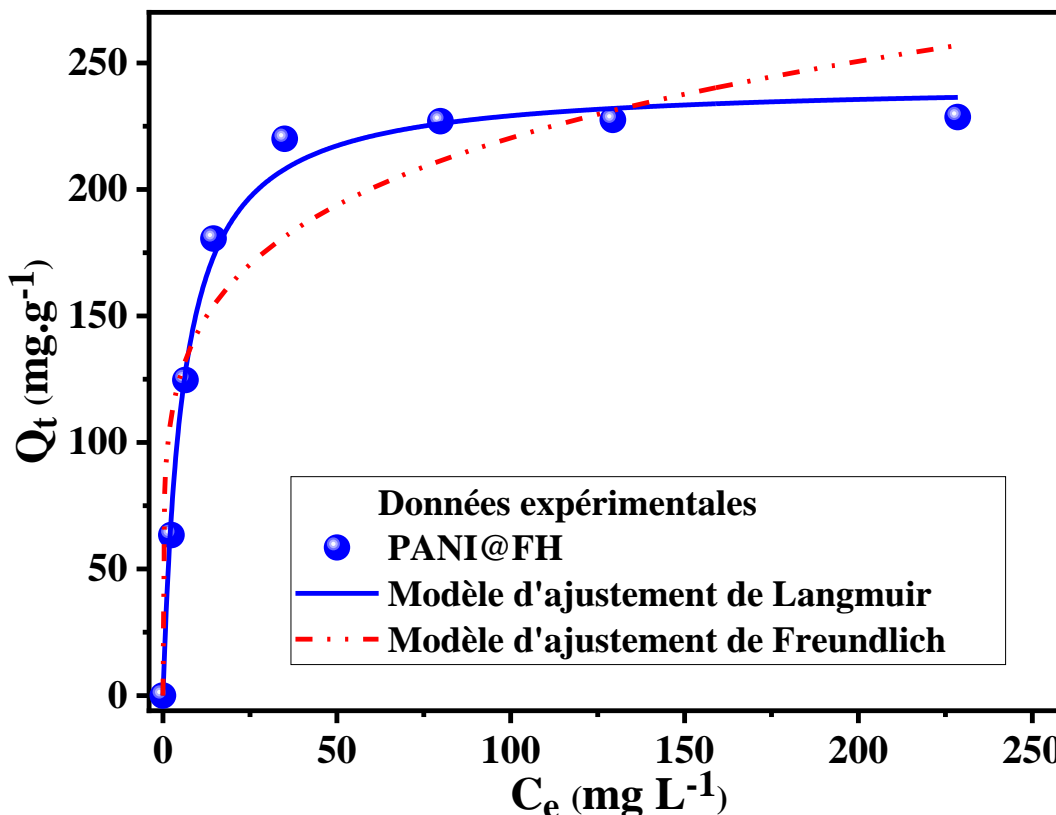
Adsorbant	$Q_{e.exp}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	PPO model			PSO model					
		$Q_t = Q_e(1 - \exp(-k_{PPO}t))$			$Q_t = \frac{Q_e^2 k_{PSO} t}{1 + Q_e k_{PSO} t}$					
		$k_1$	$Q_{e.1}$	$R^2$	$k_2$	$Q_{e.2}$	$R^2$			
PANI@FH	63.43	0.1082	58.09	0.9321	0.00237	64.19	0.9828			
Modèle DIP $Q_t = k_{DIP}t^{1/2} + \beta$										
		Partie initiale linéaire		Deuxième partie linéaire			Troisième portion linéaire			
		$k_{DIP.1}$	$\beta_1$	$R^2$	$k_{DIP.2}$	$\beta_2$	$R^2$	$k_{DIP.3}$	$\beta_3$	$R^2$
PANI@FH	5.14	21.64	0.9954	2.83	35.33	0.9964	0.25	60.23	0.6267	

**Notation** :  $k_{PPO}$ (min<sup>-1</sup>),  $k_{PSO}$ (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) et  $k_{DIP}$ (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-0.5</sup>) désignent respectivement les constantes de taux PPO, PSO et DIP.  $\beta$ (mg.g<sup>-1</sup>) indique l'épaisseur de la couche limite.  $Q_e$  et  $Q_t$  représentent respectivement les quantités (mg.g<sup>-1</sup>) de OG adsorbées à l'équilibre et au temps t.

### III.2.3.4. Effet de la concentration initiale - Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption explique en effet comment les molécules d'adsorption sont distribuées entre l'interface solution-solide lorsque le processus d'adsorption est équilibré[27]. Les deux modèles d'isothermes les plus fréquemment utilisés : Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour mieux expliquer les données d'équilibre obtenues lors de l'étude de la concentration initiale du colorant[11].Le **tableau III.6** et la **figure 6(a)** illustrent les équations non linéaires de la modélisation isotherme et les résultats de l'équilibre de l'élimination du colorant OG sur le composite PANI@FH. Les données d'adsorption ont été bien ajustées avec le modèle isotherme de Langmuir avec un coefficient de corrélation plus élevé ( $R^2 = 0,9934$ ) que celui de Freundlich ( $R^2 = 0,8972$ ).Par conséquent, nous pouvons suggérer que l'adsorption du colorant OG était dominante dans le mode monocouche. De toute évidence, le PANI@FH a montré une

remarquable performance d'adsorption du colorant OG plutôt que les adsorbants précédemment rapportés (voir **Tableau III.7**). Par conséquent, le composite PANI@FH est un adsorbant prometteur pour l'élimination du colorant OG d'une solution aqueuse.



**Figure III.2. 5** Graphiques d'isothermes non linéaires de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du colorant OG sur le composite PANI@FH

**Tableau III. 6** Paramètres de régression non linéaire des modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption d'OG sur l'Arg@FH

Adsorbant	$Q_{\text{exp}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Langmuir			Freundlich		
		$Q_e = \frac{Q_{\text{max}}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$			$Q_e = K_F C_e^{1/n}$		
		$Q_{\text{max}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$R^2$	$n_f$	$K_F$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$
PANI@FH	228.57	242.39	0.1729	0.9934	5.3849	93.705	0.8972

**Tableau III. 7** Comparaison des capacités maximales d'absorption du PANI@FH pour l'élimination de l'OG et d'autres adsorbants abordés dans les études publiées précédemment

Adsorbant	Conditions de travail			Q <sub>max</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Reference
	Temps d'équilibre (min)	Dose (g L <sup>-1</sup> )	pH		
FSMD MNPs	60	1	3	109.1	[31]
Alumina nanoparticles	45	1	2.5	93.3	[30]
Cts(x)-g-PNVP	175	10	3	63.7	[32]
Monoamine-modified silica	300	1	3	36.3	[33]
Prussian Blue nanoparticles supported over alumina	100	6.5	3	44.4	[34]
AC from coffee grounds	180	1	3	100	[35]
Modified montmorillonite nanoclay	60	2.5	8	39.4	[36]
PANI@Walnut shells	90	1	6	17.24	[26]
bagasseflyash	200	2	4	18.79	[37]
kapokfiberoriented polyaniline	240	1	6	192.3	[38]
H-MIL -53(Fe)	300	--	4	163.9	[39]
PANI@AS biocomposite	100	0.5	5	190.98	[20]
<b>Composite PANI@FH</b>	90	0.75	5	<b>242.39</b>	<b>Étude actuelle</b>

### III.1.3.5. Effet de la température - Paramètres thermodynamiques

Afin d'expliquer les caractéristiques thermodynamiques de la procédure d'adsorption, les facteurs thermodynamiques tels que l'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) ont été acquis à partir de l'étude de l'influence de la température sur l'adsorption de OG sur le PANI@FH. L'évaluation des résultats a été réalisée à l'aide des équations **(III.2.1)** et **(III.2.2)**.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{(III.2.1)}$$

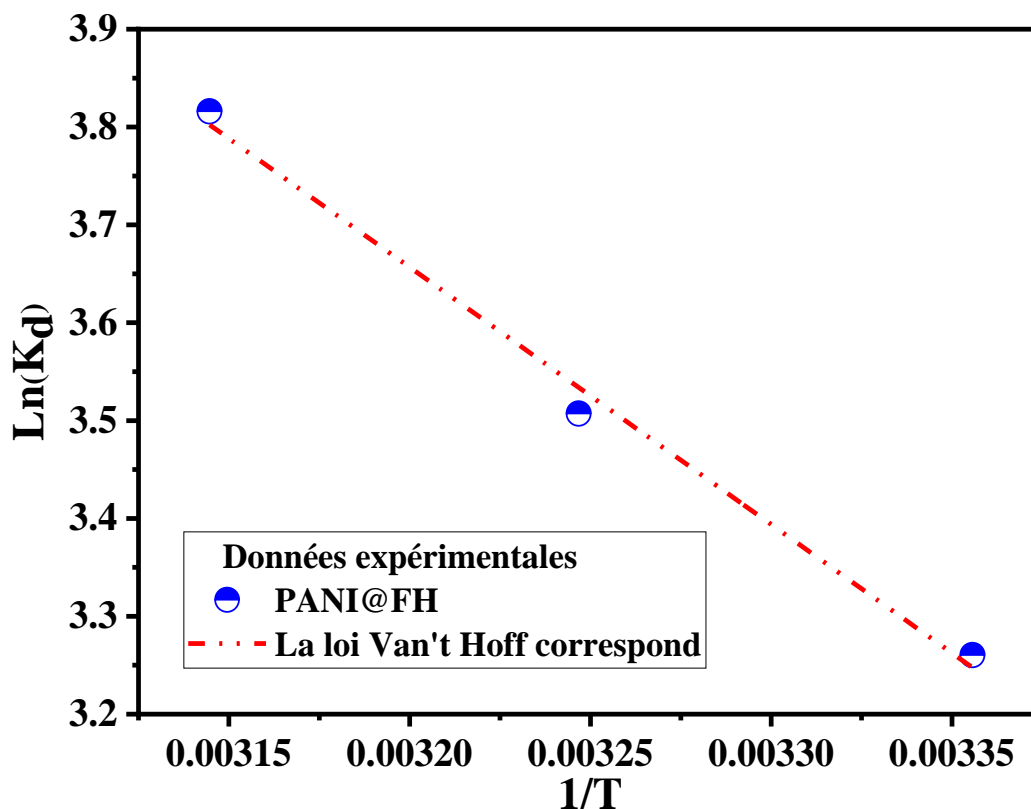
$K_d$  est la constante d'équilibre de distribution spécifiée par l'équation suivante :

$$K_d = \frac{Q_d}{C_e} \quad \text{(III.2.2)}$$

Où  $T$  (en K),  $R$  ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) et  $\rho$  (mg/l) sont respectivement la température absolue, la constante universelle des gaz et la densité de l'eau.

L'étude thermodynamique est un aspect crucial de tout processus d'adsorption. Ainsi, dans cette étude, l'élimination du colorant OG par PANI@FH a été étudiée à trois températures différentes : 298, 303 et 313 K. Sur la base des données expérimentales obtenues, les valeurs standard de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) ont été estimées pour mettre en lumière le comportement thermodynamique du processus d'adsorption. En traçant  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  (**figure 6**), la pente et l'intercept du tracé donnent les paramètres thermodynamiques. Les paramètres thermodynamiques sont listés dans le **tableau 5**. On peut voir que les valeurs  $\Delta G^\circ$  sont négatives, ce qui suppose que le colorant OG a été spontanément adsorbé sur les sites de la surface PANI@FH. De plus, la diminution graduelle des valeurs absolues de  $\Delta G^\circ$  avec l'augmentation de la température indique qu'une température plus

élevée est plus favorable pour le processus d'élimination global. La valeur positive de  $\Delta H^\circ$  signifie la nature endothermique de l'adsorption du colorant OG sur le composite PANI@FH. La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  suppose une augmentation du caractère aléatoire du colorant OG à l'interface adsorbat/PANI@FH, ce qui reflète clairement une bonne affinité de la surface du PANI@FH pour les molécules de colorant OG.



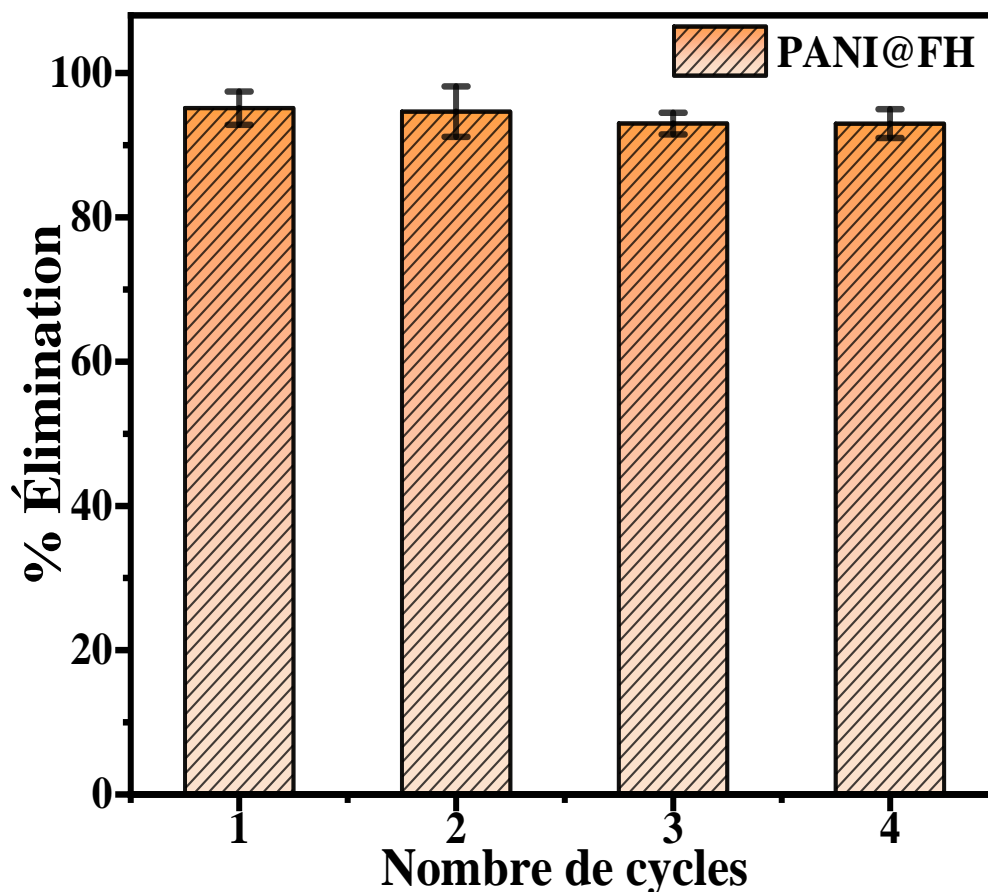
**Figure III.2. 6** Graphique pour déterminer les paramètres thermodynamiques

**Tableau III. 8** Les valeurs des paramètres thermodynamiques liés à l'adsorption du colorant OG sur PANI@FH

Adsorbant	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )		
			298K	308K	318K
PANI@FH	28.857	100.34	-8.0736	-8.9766	-10.0841

### III.2.3.6. Régénération du composite PANI@FH après adsorption de OG

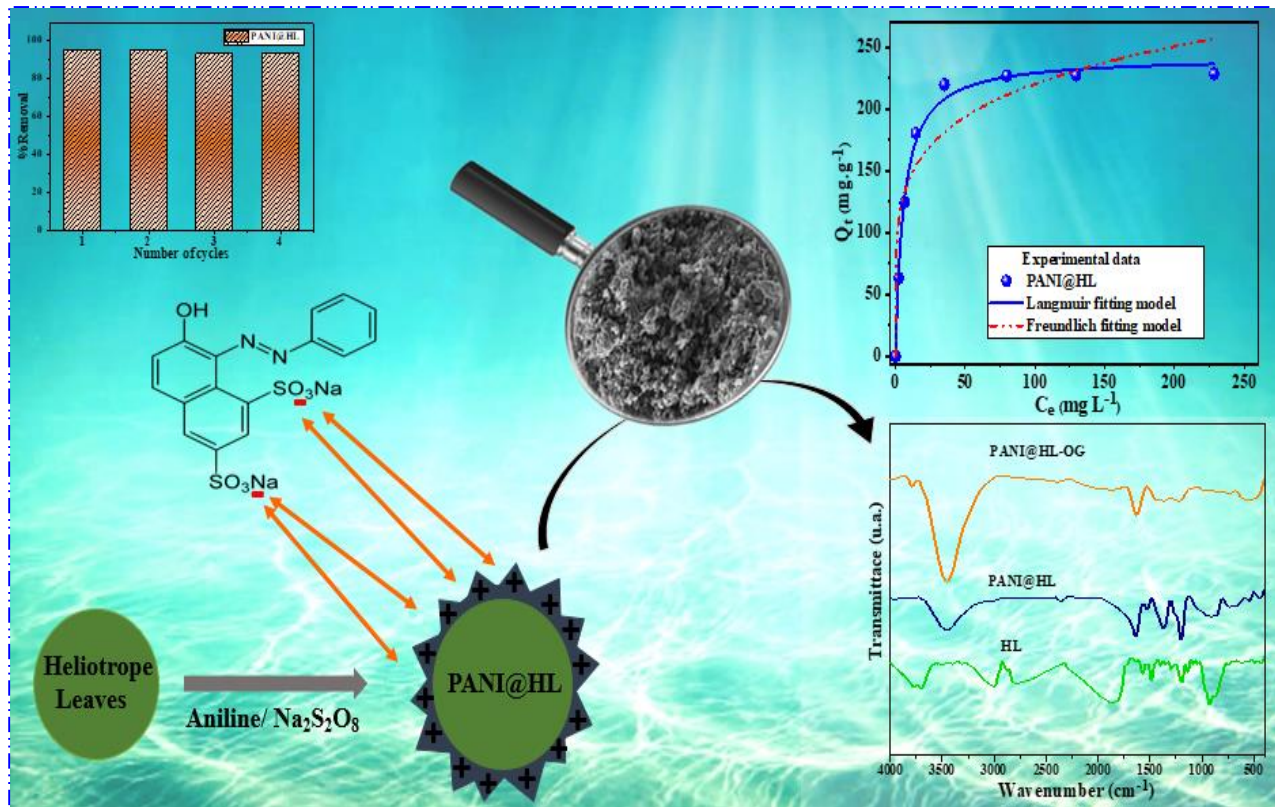
La régénération du PANI@FH en utilisant l'éluant NaOH pour désorber le colorant OG a été examinée jusqu'à quatre fois. Les résultats des expériences d'utilisation répétée sont présentés dans la **Figure III.2.7**. On a remarqué que la capacité d'adsorption du composite PANI@FH pour adsorber le colorant OG à partir de solutions aqueuses était toujours maintenue à environ 92.98% après quatre cycles d'utilisation. Par conséquent, il a été déduit que le composite PANI@FH a une excellente réutilisabilité, et montre par la suite un adsorbant alternatif pour le nettoyage efficace des eaux usées contenant le colorant OG.



**Figure III.2. 7** Test de recyclabilité du PANI@FH pour l'élimination du colorant OG

### III.2.4. Conclusion

Dans la présente étude, il a été perçu que le PANI@FH est un adsorbant efficace, rapide et peu coûteux pour l'élimination du colorant OG des solutions aqueuses. L'adsorbant a été caractérisé pour l'analyse des propriétés de surface. Il a été conclu que l'adsorption de l'OG était affectée par plusieurs conditions de fonctionnement comme le pH, le temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat, le dosage de l'adsorbant et la température. La méthode d'adsorption était en meilleure adéquation avec le mécanisme cinétique de pseudo-second ordre. La modélisation de l'isotherme d'équilibre a montré que l'adsorption d'OG sur PANI@FH correspondait bien au modèle de Langmuir. La capacité maximale d'adsorption a été trouvée à 242,39 mg.g<sup>-1</sup>. Les paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'adsorption était spontané et endothermique de nature. PANI@FH montre une excellente régénérabilité sur OG jusqu'à quatre cycles de régénération. Compte tenu de la forte capacité d'adsorption de l'adsorbant PANI@FH sur le colorant OG, de sa facilité de séparation, de son excellente réutilisabilité, la présente étude montre que PANI@FH est un matériau nouveau, efficace et économiquement réalisable pour l'élimination efficace des colorants des eaux usées contenant le colorant OG.



## Références

- [1] A. Hsini, Y. Naciri, M. Laabd, M. El Ouardi, Z. Ajmal, R. Lakhmiri, R. Boukherroub, A. Albourine, Synthesis and characterization of arginine-doped polyaniline/walnut shell hybrid composite with superior clean-up ability for chromium (VI) from aqueous media: Equilibrium, reusability and process optimization, *Journal of Molecular Liquids*. 316 (2020) 113832. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113832>.
- [2] M.A. Ahmad, N.B. Ahmed, K.A. Adegoke, O.S. Bello, Adsorptive potentials of lemongrass leaf for methylene blue dye removal, *Chemical Data Collections*. 31 (2021) 100578. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100578>.
- [3] Mu. Naushad, A.A. Alqadami, Z.A. AlOthman, I.H. Alsohaimi, M.S. Algamdi, A.M. Aldawsari, Adsorption kinetics, isotherm and reusability studies for the removal of cationic dye from aqueous medium using arginine modified activated carbon, *Journal of Molecular Liquids*. 293 (2019) 111442. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111442>.
- [4] N. El Messaoudi, M. El Khomri, A. Dbik, S. Bentahar, A. Lacherai, B. Bakiz, Biosorption of Congo red in a fixed-bed column from aqueous solution using jujube shell: Experimental and mathematical modeling, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4 (2016) 3848–3855. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.08.027>.
- [5] X. Han, W. Wang, X. Ma, Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf, *Chemical Engineering Journal*. 171 (2011) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.067>.
- [6] N.E. Messaoudi, M.E. Khomri, S. Bentahar, A. Dbik, A. Lacherai, B. Bakiz, Evaluation of performance of chemically treated date stones: Application for the removal of cationic dyes from aqueous solutions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 67 (2016) 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.07.024>.
- [7] M. Peydayesh, A. Rahbar-Kelishami, Adsorption of methylene blue onto *Platanus orientalis* leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21 (2015) 1014–1019. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.010>.
- [8] F. Deniz, R.A. Kepekci, Dye biosorption onto pistachio by-product: A green environmental engineering approach, *Journal of Molecular Liquids*. 219 (2016) 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.03.018>.
- [9] T. Mahmood, R. Ali, A. Naeem, M. Hamayun, M. Aslam, Potential of used *Camellia sinensis* leaves as precursor for activated carbon preparation by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; optimization using response surface methodology, *Process Safety and Environmental Protection*. 109 (2017) 548–563. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.024>.
- [10] E. Yagmur, M. Ozmak, Z. Aktas, A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, *Fuel*. 87 (2008) 3278–3285. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.05.005>.
- [11] A. Hsini, Y. Naciri, M. Benafqir, Z. Ajmal, N. Aarab, M. Laabd, J.A. Navío, F. Puga, R. Boukherroub, B. Bakiz, A. Albourine, Facile synthesis and characterization of a novel 1,2,4,5-benzene tetracarboxylic acid doped polyaniline@zinc phosphate

- nanocomposite for highly efficient removal of hazardous hexavalent chromium ions from water, *Journal of Colloid and Interface Science*. (2020) S002197972031359X. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.036>.
- [12] B. Ba Mohammed, A. Hsini, Y. Abdellaoui, H. Abou Oualid, M. Laabd, M. El Ouardi, A. Ait Addi, K. Yamni, N. Tijani, Fe-ZSM-5 zeolite for efficient removal of basic Fuchsin dye from aqueous solutions: Synthesis, characterization and adsorption process optimization using BBD-RSM modeling, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8 (2020) 104419. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104419>.
- [13] M. Kosmulski, Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50years after Parks' review, *Advances in Colloid and Interface Science*. 238 (2016) 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.10.005>.
- [14] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part II.—Liquids, *Journal of the Franklin Institute*. 184 (1917) 721. [https://doi.org/10.1016/S0016-0032\(17\)90088-2](https://doi.org/10.1016/S0016-0032(17)90088-2).
- [15] T. Smitha, T. Santhi, A.L. Prasad, S. Manonmani, Cucumis sativus used as adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution, *Arabian Journal of Chemistry*. 10 (2017) S244–S251. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.030>.
- [16] L. Zhang, H. Zhang, W. Guo, Y. Tian, Removal of malachite green and crystal violet cationic dyes from aqueous solution using activated sintering process red mud, *Applied Clay Science*. 93–94 (2014) 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.03.004>.
- [17] A.A. Oladipo, M. Gazi, Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: Optimization and modelling using non-linear regression technique, *Journal of Water Process Engineering*. 2 (2014) 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.04.007>.
- [18] F. Zhao, E. Repo, D. Yin, Y. Meng, S. Jafari, M. Sillanpää, EDTA-Cross-Linked  $\beta$ -Cyclodextrin: An Environmentally Friendly Bifunctional Adsorbent for Simultaneous Adsorption of Metals and Cationic Dyes, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 10570–10580. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02227>.
- [19] H. Yan, H. Li, H. Yang, A. Li, R. Cheng, Removal of various cationic dyes from aqueous solutions using a kind of fully biodegradable magnetic composite microsphere, *Chemical Engineering Journal*. 223 (2013) 402–411. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.113>.
- [20] A. Hsini, A. Essekre, N. Aarab, M. Laabd, A. Ait Addi, R. Lakhmiri, A. Albourine, Elaboration of novel polyaniline@Almond shell biocomposite for effective removal of hexavalent chromium ions and Orange G dye from aqueous solutions, *Environ Sci Pollut Res*. (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08039-1>.
- [21] G. Sharma, A. Kumar, Mu. Naushad, A. García-Peñas, A.H. Al-Muhtaseb, A.A. Ghfar, V. Sharma, T. Ahamad, F.J. Stadler, Fabrication and characterization of Gum arabic-cl-poly(acrylamide) nanohydrogel for effective adsorption of crystal violet dye, *Carbohydrate Polymers*. 202 (2018) 444–453. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.004>.
- [22] S. Shakoor, A. Nasar, Utilization of *Cucumis Sativus* Peel as an Eco-Friendly Biosorbent for the Confiscation of Crystal Violet Dye from Artificially Contaminated Wastewater, *Analytical Chemistry Letters*. 9 (2019) 1–19. <https://doi.org/10.1080/22297928.2019.1588162>.

- [23] F. Mashkoo, A. Nasar, Magnetized *Tectona grandis* sawdust as a novel adsorbent: preparation, characterization, and utilization for the removal of methylene blue from aqueous solution, *Cellulose*. 27 (2020) 2613–2635. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02918-8>.
- [24] M. Ahmed, F. Mashkoo, A. Nasar, Development, characterization, and utilization of magnetized orange peel waste as a novel adsorbent for the confiscation of crystal violet dye from aqueous solution, *Groundwater for Sustainable Development*. 10 (2020) 100322. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100322>.
- [25] M. Laabd, H. Chafai, A. Esseki, M. Elamine, S.A. Al-Muhtaseb, R. Lakhmiri, A. Albourine, Single and multi-component adsorption of aromatic acids using an eco-friendly polyaniline-based biocomposite, *Sustainable Materials and Technologies*. 12 (2017) 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2017.04.004>.
- [26] A. Imgharn, H. ighnih, A. Hsini, Y. Naciri, M. Laabd, H. Kabli, M. Elamine, R. Lakhmiri, B. Souhail, A. Albourine, Synthesis and characterization of polyaniline-based biocomposites and their application for effective removal of Orange G dye using adsorption in dynamic regime, *Chemical Physics Letters*. 778 (2021) 138811. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138811>.
- [27] Y. Abdellaoui, H. Abou Oualid, A. Hsini, B. El Ibrahim, M. Laabd, M. El Ouardi, G. Giacomán-Vallejos, P. Gamero-Melo, Synthesis of zirconium-modified Merlinoite from fly ash for enhanced removal of phosphate in aqueous medium: Experimental studies supported by Monte Carlo/SA simulations, *Chemical Engineering Journal*. 404 (2021) 126600. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126600>.
- [28] Md.B. Yeamin, Md.M. Islam, A.-N. Chowdhury, Md.R. Awual, Efficient encapsulation of toxic dyes from wastewater using several biodegradable natural polymers and their composites, *Journal of Cleaner Production*. 291 (2021) 125920. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125920>.
- [29] A. Nasar, F. Mashkoo, Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater—a review, *Environ Sci Pollut Res*. 26 (2019) 5333–5356. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3990-y>.
- [30] S. Banerjee, S. Dubey, R.K. Gautam, M.C. Chattopadhyaya, Y.C. Sharma, Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions, *Arabian Journal of Chemistry*. 12 (2019) 5339–5354. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.12.016>.
- [31] X. Zheng, H. Zheng, Y. Zhou, Y. Sun, R. Zhao, Y. Liu, S. Zhang, Enhanced adsorption of Orange G from aqueous solutions by quaternary ammonium group-rich magnetic nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 580 (2019) 123746. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123746>.
- [32] Z.A. Sutirman, M.M. Sanagi, K.J. Abd Karim, A. Abu Naim, W.A. Wan Ibrahim, Enhanced removal of Orange G from aqueous solutions by modified chitosan beads: Performance and mechanism, *International Journal of Biological Macromolecules*. 133 (2019) 1260–1267. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.188>.
- [33] A.M. Donia, A.A. Atia, W.A. Al-amrani, A.M. El-Nahas, Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica, *Journal of Hazardous Materials*. 161 (2009) 1544–1550. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.042>.

- [34] L. Doumic, G. Salierno, M. Cassanello, P. Haure, M. Ayude, Efficient removal of Orange G using Prussian Blue nanoparticles supported over alumina, *Catalysis Today*. 240 (2015) 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.064>.
- [35] H. Laksaci, A. Khelifi, B. Belhamdi, M. Trari, The use of prepared activated carbon as adsorbent for the removal of orange G from aqueous solution, *Microchemical Journal*. 145 (2019) 908–913. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.12.001>.
- [36] M.A. Salam, S.A. Kosa, A.A. Al-Beladi, Application of nanoclay for the adsorptive removal of Orange G dye from aqueous solution, *Journal of Molecular Liquids*. 241 (2017) 469–477. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.055>.
- [37] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments*. 69 (2006) 210–223. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.03.013>.
- [38] Y. Zheng, Y. Liu, A. Wang, Kapok Fiber Oriented Polyaniline for Removal of Sulfonated Dyes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 10079–10087. <https://doi.org/10.1021/ie300246m>.
- [39] T. Feng, J.P. Bavumiragira, M.A. Wambui, D.M. Kabtamu, K. László, Y. Wang, F. Li, Hierarchical porous induced competent removal of low concentration azo dye molecules by generating a leachy crystalline structure H-MIL-53(Fe), *Chinese Chemical Letters*. 31 (2020) 2717–2720. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.04.044>.

## CONCLUSION GENERALE

Dans le présent travail, une feuille d'héliotrope modifiée par l'arginine (Arg@FH) a été synthétisée et appliquée comme adsorbant pour l'élimination du colorant CV d'un milieu aqueux. L'adsorbant a été caractérisé en utilisant différentes techniques instrumentales, à savoir MEB, IR et ATD-ATG. Des expériences de méthode discontinue ont été réalisées à température ambiante pour étudier l'influence de différents paramètres sur l'adsorption de CV par Arg@FH. Les résultats ont montré que la quantité d'adsorption de colorant CV augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant, le temps de contact, la quantité d'adsorbant, la température du système et le pH de la solution. Il a été constaté que la capacité optimale d'adsorption de CV sur Arg@FH est de l'ordre de  $25,74 \text{ mg.g}^{-1}$  avec un pourcentage d'élimination de 96,54% pour une concentration de CV de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , une quantité de  $0,75 \text{ g.L}^{-1}$  de l'adsorbant, un  $\text{pH}=6$ , et une température de 298 K. De plus, les modèles de Langmuir et de pseudo-second ordre ont été les modèles les plus satisfaisants pour décrire le phénomène d'adsorption. Les résultats obtenus permettent de conclure que l'adsorbant Arg@FH est considéré comme un matériau très efficace et écologique pour l'élimination des colorants textiles des effluents industriels.

Dans la présente étude, il a été perçu également que le PANI@FH est un adsorbant efficace, rapide et peu coûteux pour l'élimination du colorant OG des solutions aqueuses. L'adsorbant a été caractérisé pour l'analyse des propriétés de surface. Il a été conclu que l'adsorption de l'OG était affectée par plusieurs conditions de fonctionnement comme le pH, le temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat, le dosage de l'adsorbant et la température. La méthode d'adsorption était en meilleure adéquation avec le mécanisme cinétique de pseudo-second ordre. La modélisation de l'isotherme d'équilibre a montré que l'adsorption d'OG sur PANI@FH correspondait bien au modèle de Langmuir. La capacité maximale d'adsorption a été trouvée à  $242,39 \text{ mg.g}^{-1}$ . Les paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'adsorption était spontané et

endothermique de nature. PANI@FH montre une excellente régénérabilité sur OG jusqu'à quatre cycles de régénération. Compte tenu de la forte capacité d'adsorption de l'adsorbant PANI@FH sur le colorant OG, de sa facilité de séparation, de son excellente réutilisabilité, la présente étude montre que PANI@FH est un matériau nouveau, efficace et économiquement réalisable pour l'élimination efficace des colorants des eaux usées contenant le colorant OG.

## Publications scientifiques

### TRAVAUX PUBLIES DANS LE CADRE DE CETTE THESE

- 1.** [L. Brini](#), K. H'Maida, A. Imgharn, A. Hsini, Y. Naciri, Z. Ajmal, A. Bouziani, A. Boulahya, M. Arahou, B. Bakiz, A. Albourine, [M. Fekhaoui](#). "Synthesis and characterization of PANI- coated Heliotrope Leaves (PANI@HL) with high clean-up capacity for Orange G dye from aqueous media" **International Journal of Environmental Analytical Chemistry** (Taylor & Francis), 2021, (IF = 2.826).  
<https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1994557>
- 2.** [L. Brini](#), A. Hsini, Y. Naciri, A. Bouziani, Z. Ajmal, K. H'maida, A. Boulahya, M. Arahou, B. Bakiz, A. Albourine, [M. Fekhaoui](#). "Synthesis and characterization of arginine-doped Heliotrope Leaves with high clean-up capacity for Crystal violet dye from aqueous media" **Water Science and Technology** (IWA), 2021, (IF = 1.915).  
<https://doi.org/10.2166/wst.2021.446>

### **Résumé**

Cette étude porte sur l'élimination de deux colorants synthétiques, cristal violet (CV) et Orange G (OG) par deux adsorbants d'origine des feuilles d'héliotrope : Arginine@Feuilles d'héliotrope (Arg@FH) et Polyaniline@Feuilles d'héliotrope (PANI@FH). La caractérisation de ces adsorbants est réalisée par différentes techniques analytiques (MEB, IRFT, ATD-ATG). Les tests d'adsorption sont effectués en faisant varier la masse de l'adsorbant, la concentration initiale de l'adsorbant, le temps de contact, le pH de la solution et la température de la réaction. Les résultats expérimentaux de l'adsorption du colorant CV par Arg@FH et du colorant OG par PANI@FH montrent que l'élimination des polluants a une forte dépendance du pH de l'adsorbant et de la masse de l'adsorbant. Le processus d'adsorption des deux colorants suit le modèle du pseudo-second ordre et les équilibres sont parfaitement décrits par les isothermes de Langmuir. L'étude thermodynamique révèle que les réactions d'adsorption sont des réactions spontanées. L'adsorption du colorant Orange G(OG) est de nature endothermique tandis que celui du Cristal Violet (CV) est exothermique. La régénération de PANI@FH est possible et peut atteindre quatre cycles adsorption/désorption. Finalement, les résultats obtenus révèlent que les adsorbants à base de feuilles d'héliotrope ont une meilleure action d'adsorption sur les colorants synthétiques.

**Mots-clefs :** Adsorption ; Arginine@Feuilles d'héliotrope ; Polyaniline@Feuilles d'héliotrope ; Orange G ; Cristal Violet.

### **Abstract**

This study deals with the removal of two synthetic dyes, Crystal Violet (CV) and Orange G (OG) by two adsorbents of heliotrope leaves origin: Arginine@Heliotrope leaves (Arg@HL) and Polyaniline@Heliotrope leaves (PANI@HL). The characterization of these adsorbents is carried out by different analytical techniques (SEM, FTIR, TDA-TGA). Adsorption tests were performed by ranging the mass of the adsorbent, the initial adsorbate concentration, the contact time, the solution pH and the temperature. The experimental results of the adsorption of CV and OG dyes onto Arg@HL and PANI@HL, respectively, show that the removal of pollutants has a strong dependence on the pH of the adsorbate and the mass of the adsorbent. The adsorption process of both dyes follows the pseudo-second order model and the equilibria are perfectly described by Langmuir isotherms. The thermodynamic study reveals that the adsorption reactions are spontaneous reactions. The adsorption of Orange G (OG) dye is endothermic in nature while that of Crystal Violet (CV) is exothermic. The PANI@HL regeneration is possible and can reach four adsorption/desorption cycles. Finally, the results obtained reveal that heliotrope leaf adsorbents have a better adsorption action on synthetic dyes.

**Key Words:** Adsorption ; Arginine Heliotrope leaves ; Polyaniline@Heliotrope leaves; Orange G dye; Cristal Violet dye.