

Mémoire de Master

Présenté par :

-Gana Safia

-Mendil Yamina

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Analyses Chimiques

Thème :

Elimination du bleu de méthylène par les feuilles
de myrte

Soutenu le : 21/06/2017

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme MEDDOURI Malaaz	Chimie	Présidente
Mme AIT BRAHAM Leila	Chimie	Examinatrice
Mm BENKHODJA-GRABA Zahra	Chimie	Encadreur

2016-2017

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de gène des procédés de la Faculté des Sciences exactes à l'Université A.MIRA-bejaia

Nous exprimons nos profonds remerciements à notre promotrice, Mme BENKHODJA-GRABA Zahra pour l'aide compétente qu'il nous a apportée, pour sa patience, sa confiance, son encouragement, et Son oeil critique qui nous a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections de notre mémoire, nous le remercions vivement.

Nos remerciements vont également à la présidente (Mme MEDDOURI Malaaz) et au membre du jury (Mme AIT BRAHAM Leila), pour avoir accepté d'examiner notre travail ;

Nous sommes reconnaissants à l'ensemble des enseignants ayant collaboré à notre formation

Nous tenons à remercier notre camarade Samir qui nous a ramené le myrte.

Enfin, nos remerciements s'adressent à l'ensemble de nos camarades de la promotion.

Dédicaces

J'ai l'honneur de dédier ce travail

A vous les plus chères de ma vie, mes très chers parents et Khalti sa3ida ;

A mes chères sœurs Samia, Rachida, Hakima et ces enfants Aya, Feryal ;

A mes frères Slimane, Samir et ça femme Karima, ces enfants Ilyane, Rittj ;

A mon mari Hichem, l'homme de ma vie, qui ma toujours soutenu dans les moments de découragement et a toujours été un soutien moral ;

A ma chère binôme Yamina pour le parcours que nous a fait ensemble ainsi qu'à tout sa famille.

A tous ceux qui me sont chers je dédie ce modeste travail.

Safia

Dédicaces

Après de longues années ce modeste manuscrit voit enfin le jour. Je le dédie à l'âme de mon père ; et à ma mère et mon grand père qui m'ont très chers ; qui n'ont jamais cessé de me soutenir et de m'encourager et mon autre moitié ; mon copain fawzi qui est toujours à mes côtés qui a su enrichir ce qui était en moi et qui a fait naître et nourrir de nouvelles valeurs de la vie de mon moi profond.

. Et enfin je le dédie à toute ma famille, mes

Frères : Farouk, Kamel, Hakim, mes

Sœurs : Samia, Djamila, Dalila et ces enfants islame et Younes

sans oublié mes beaux parents et que ce manuscrit soit

utile pour tous ceux qui en auront besoin.

A ma chère binôme Safia pour le parcours que nous a fait ensemble

ainsi qu'à tout sa famille.

Yamina

Liste des abréviations

A : Facteur d'Arrhenius.

b : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol).

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption (constante de Tempkin).

BM : Bleu méthylène

C_t : Concentration résiduelle de la solution à l'instant t (mg.L⁻¹).

C : Concentration du soluté (mg/L).

C_i : Concentration molaire du composé i (mol.L⁻¹) ;

C' : Constante liée à l'épaisseur de couche limite (mg/g).

C₀ : Concentration initiale du soluté en phase (mg/L).

C_e : Concentration en soluté adsorbé à l'équilibre (mg/L).

E : Energie libre moyenne (J/mol).

K₁ : Constante de vitesse du premier ordre (min).

K₂ : Constante de vitesse du second ordre (mg.g⁻¹.min⁻¹).

K_a : Constante d'équilibre.

K_F : Constante de Freundlich (mg^{1-(1/n)} L^{1/n} g⁻¹).

K_D : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg.g⁻¹.min^{-1/2}).

K_L : Constante de Langmuir (L.mg⁻¹).

K_T : Constante de Tempkin (L.mg⁻¹).

K_f : Coefficient de diffusion externe (cm.s⁻¹).

l : Epaisseur de la cuve (cm).

m : Masse du solide absorbant (g).

n : Coefficient de Freundlich.

pH : Potentiel Hydrogène.

pH_i : pH initial.

pH_f : pH final.

pH_{pzc} : pH au point isoélectrique du myrte.

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

q_{e(exp)} : Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale (mg.g⁻¹).

q_{e(th)} : Quantité adsorbée à l'équilibre théorique (mg.g⁻¹).

q_{max} : Capacité maximale d'adsorption théorique (mg.g⁻¹).

q_m : Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg.g⁻¹).

q_t : Quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg.g⁻¹).

R : Constante des gaz parfait (8.32 J.mol⁻¹.K⁻¹).

R² : Coefficient de corrélation.

R_L : Le facteur de séparation.

T : Température absolue (K).

t : Temps (min).

UV-Vis : Ultraviolet-Visible.

V : Volume de la solution (L).

X : Quantité de soluté adsorbée (mg).

A/V : Rapport entre la surface externe d'adsorption et le volume de la solution (cm⁻¹).

I/I₀ : Transmittance de la solution.

I₀ : Intensité du rayon incident.

I : Intensité du rayon transmis.

: Coefficient d'abondance ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

ΔH° : Variation de l'enthalpie standard ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

ΔG° : Variation d'énergie libre standard ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

ΔS° : Variation de l'entropie standard ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

T : Transmittance.

: Longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

...**réelle** : Masse volumique réelle (g/mL).

...**app** : Masse volumique apparente (g/mL).

m : Masse du myrte (g).

V_{réel}: Volume réel (mL).

: Vitesse d'agitation (trs/min).

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

Liste des tableaux

Tableau 1. Différences entre adsorption chimique et adsorption physique [14].....	5
Tableau 2. Principaux groupements chromophores et auxochromes des colorants organiques [49].	22
Tableau 3. Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients [50].	28
Tableau 4. Caractéristiques des produits chimiques utilisés.	30
Tableau 5. Position et identification des bandes observées par IR.	31
Tableau 6. Caractéristiques physico-chimiques des feuilles de myrte.....	35
Tableau 7. Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.....	36
Tableau 8. Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié..	46
Tableau 9. Valeurs des constantes du modèle de Langmuir.	48
Tableau 10. Valeurs des constantes de Temkin.	50
Tableau 11. Constantes de vitesse K_2 et quantités adsorbées à l'équilibre.	52

Liste des figures

Figure 1. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain d'adsorbant ..	6
Figure 2. Classification des formes d'isothermes par Gilles et al (1974).	9
Figure 4. Classification selon l'I.U.P.A.C des quatre types d'hystérésis [25].	10
Figure 5. Myrtus communis.	11
Figure 6. Feuilles de Myrtus Communis.	19
Figure 7. Spectres IR des feuilles de myrte	20
Figure 8. Formule développée du bleu de méthylène.	31
Figure 9. Dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption.	36
Figure 10. Courbes d'étalonnage du bleu de méthylène à différents pH.	38
Figure 11. Evolution de la quantité de BM adsorbée en fonction de temps de contact.	39
Figure 12. Influence de la concentration initiale en adsorbant sur la quantité fixée à l'équilibre	40
Figure 13. Effet de la concentration de la suspension de myrte, R (g/L), sur le taux	41
Figure 14. Evolution de la quantité de colorant BM adsorbée en fonction de pH	42
Figure 15. Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de BM.	43
Figure 16. Influence de la température sur l'adsorption de BM.	44
Figure 17. Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$	45
Figure 18. Isotherme d'adsorption de BM.	47
Figure 19. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.	48
Figure 20. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.	49
Figure 21. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.	50
Figure 22. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de premier ordre pour les différentes concentrations en BM.	51
Figure 23. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de second ordre pour les différentes concentrations en BM.	52
Figure 24. Représentation graphique selon le modèle de diffusion interne pour les différentes	53

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Sommaire

Introduction 1

Synthèse bibliographique

Chapitre I : Théorie de l'adsorption

I.1. Historique	4
I.2. Définition.....	4
I.2.1. Adsorption physique	4
I.2.2. Adsorption chimique.....	4
I.3. Mécanisme d'adsorption	5
I.4. Facteurs influant le phénomène d'adsorption.....	6
➤ Paramètres liés à l'adsorbant	6
➤ Paramètres liés à la nature de l'adsorbat.....	7
➤ Les conditions opératoires	7
I.5. Les isothermes d'équilibre d'adsorption.....	7
I.5.1. Classification des isothermes d'adsorption	7
I.5.1.1. Classification de Gilles.....	8
I.5.1.2. Classification de l'I.U.P.A.C	9
I.6. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption	12
I.6.1. Modèle de Langmuir	12
I.6.2. Modèle de Freundlich	13
I.6.3. Modèle de Temkin.....	14
I.7. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	14

I.7.1. Cinétique de premier ordre	15
I.7.2. Cinétique de second ordre	15
I.7.3. Modèles basés sur la diffusion	16
I.7.3.1. Modèle de diffusion externe	16
I.7.3.2. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire.....	16
I.8. Paramètres thermodynamiques d'adsorption	17
I.8.1. Energie d'activation.....	17
I.8.2. Détermination des paramètres thermodynamiques	17

Chapitre II : Généralités sur l'adsorbant utilisé (feuilles de myrte)

II.1. Historique :	19
II.2. Définition :	19
II.3. Utilisations du myrte et son effet thérapeutique	20
II.3.1. Usages traditionnels :	20
II. 3.2. Indications thérapeutiques :	21
a. Propriétés astringentes	21
b. Activité antiseptique	21
c. Activité antibiotique.....	21
d. Activité parasiticide	21
e. Activité fongicide	21

Chapitre III : Généralités sur les colorants

III.1. Définition	22
III.2. Classification	23
III.2.1. Classification chimique	23
III.2.2. Classification tinctoriale	23

III.3. Pollution par les colorants.....	25
III.4. Dangers des effluents textiles.....	25
III.4.1. Cas évidents.....	25
III.4.2. Dangers à long terme.....	26
III.5. Traitements des colorants	26

Partie expérimentale

Chapitre I : Préparation et caractérisation de l'adsorbant utilise " myrte "

I.1. Introduction	29
I.2. Matériel et produits chimiques utilisés	29
I.3. Préparation de l'adsorbant " feuilles de myrte "	30
I.4. Caractérisation	30
I.4.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	30
I.4 .2. Analyses physico-chimiques.....	32
I.4 .2. 1. Masse volumique réelle	32
I.4 .2. 2. Masse volumique apparente	32
I.4 .2. 3. Volume poreux total (V.P.T).....	33
I.4.2.4. Mesure de pH	33
I.4.2.5. pH du point de charge nulle (pH_{pzc}).....	33
I.4.2.6. Taux de cendres	34
I.4.2.7. Taux d'humidité.....	34

Chapitre II : Tests d'adsorption du système

Feuilles de myrte/BM

II.1. Présentation de l'adsorbat utilisé	36
II.2. Dosage par Spectrophotométrie UV – Visible	37

II.3. Essais d'adsorption.....	38
II.3.1. Protocole expérimental	38
II.3.2. Courbes d'étalonnage	38
II.4. Influence des paramètres d'adsorption	39
II.4.1. Influence du temps de contact	39
II.4.2. Influence de la concentration en BM.....	40
II.4.3. Influence de la concentration de la suspension de myrte.....	41
II.4.4. Influence du pH.....	42
II.4.5. Influence de la vitesse d'agitation	43
II.4.6. Influence de la température	44
II.5. Etude des isothermes d'adsorption	46
II.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	47
II.6.1. Modèle de Langmuir.....	47
II.6.2. Modèle de Freundlich	48
II.6.3. Modèle de Temkin.....	49
II.7. Modèles cinétiques	50
II.7.1. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren).....	51
II.7.2. Modèle cinétique de second ordre.....	51
II.7.3. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire	52
Conclusion	54
Références bibliographiques	

Introduction

Introduction

L'eau potable est le point central de l'inquiétude des opinions publiques et des dirigeants, mais à long terme il est clair pour tous que tout rejet polluant, en particulier peu biodégradable ou toxique, est une menace et/ou une complication pour la production d'eau potable. Il convient donc de réduire au maximum les émissions polluantes au niveau des effluents.

La pollution des eaux par les matières organiques constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. L'importance attachée à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux, ne cesse de croître.

Les colorants synthétiques sont une source de pollution de l'eau. Parmi les colorants textiles, 15% sont azoïques. La production totale mondiale de colorants est estimée à 1000000 T/an [1]. Les rejets d'eau fortement chargés en colorants dans l'écosystème génère des problèmes de pollution esthétique, sachant qu'ils sont clairement apparents pour des concentrations inférieures à 1 mg/L et que leur concentration dans les eaux usées de textiles varie de 10 à 200 mg/L. Ils sont peu ou pas biodégradables [2]. En outre leur présence dans les systèmes aquatiques, même à faible concentration, réduit la pénétration de la lumière et a donc un effet néfaste sur la photosynthèse [3]. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces substances chimiques, s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non conventionnelles.

De ce fait, plusieurs procédés biologiques, physiques et chimiques sont utilisés pour le traitement des effluents industriels textiles dont la biodégradation [4], la filtration sur membranes [5] et l'oxydation. Cependant, beaucoup de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour les effluents à haut débit.

Dans une optique de traitement des eaux industrielles, l'adsorption s'est révélée une méthode très efficace pour la réduction de la couleur, en milieu aqueux. Ceci est dû à la facilité d'emploi de ce procédé et au faible coût comparé à d'autres applications dans le processus de dépollution particulièrement si l'adsorbant est à bas prix, et aisément disponible. A cet effet, la recherche des hôtes matrices solides qui peuvent piéger les polluants (molécules organiques, métaux lourds et pesticides...) s'avère nécessaire, voir indispensable, afin de minimiser l'impact nocif de ces derniers sur l'environnement.

Les charbons actifs, historiquement parlant sont massivement utilisés pour leurs propriétés sorptives très performantes aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle. Néanmoins ce matériau constitue une source potentielle d'émission de gaz à effet de serre. Ceci a conduit de nombreux laboratoires de différents horizons à s'intéresser à la recherche de nouveaux solides adsorbants à base de matériaux naturels plus respectueux de l'environnement tels que les argiles [6], la zéolithe [7], les grignons d'olive [8], le son de blé [9], la sciure de bois [10].

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant (le bleu de méthylène) par des feuilles de myrte. Nos échantillons ont été récoltés au niveau de la forêt du village Cheurfa, commune Taourirt Ighil à 42,8 km du chef lieu de la wilaya de Béjaïa.

L'utilisation de ce matériau comme adsorbant pour l'élimination du Bleu de Méthylène (BM)), contribuera, à réduire l'impact environnemental causé par les quantités importantes des eaux rejetées par les diverses industries.

L'objectif principal de cette étude est d'optimiser les principaux paramètres expérimentaux du processus d'adsorption (concentration de la solution de bleu de méthylène et du myrte, vitesse d'agitation, pH et température du milieu réactionnel), de façon à définir le schéma de traitement le plus approprié.

La réalisation de cette étude a nécessité l'utilisation de plusieurs techniques: la Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (IRTF) et les analyses physico-chimiques (Masses volumiques, réelle apparente, le pH, le pH du point de charge nulle (pH_{pzc}), le taux de cendres et le taux d'humidité).

Le plan de ce mémoire est structuré sous forme de deux parties :

- La première est consacrée à une étude critique de la bibliographie portant sur trois chapitres :

Nous définirons dans le chapitre I, les différents types d'adsorption et les modèles mathématiques des isothermes d'adsorption. Dans le chapitre II, seront données, les généralités sur l'adsorbant utilisé (myrte). Le chapitre trois sera consacré à l'utilisation des colorants, la pollution qu'ils engendrent et les différentes méthodes de traitement.

- La deuxième partie est consacrée à une étude expérimentale portant sur deux chapitres :

Nous définirons dans le chapitre I, les différentes méthodes et matériel ainsi que les résultats et discussion qui concernent la caractérisation des feuilles de myrte.

Dans le chapitre II, on y décrira les protocoles expérimentaux utilisés ainsi nous donnerons les résultats et interprétation des tests d'adsorption du système Myrte/Bleu de Méthylène.

- Nous terminerons par une conclusion générale qui regroupe l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude.

Synthèse bibliographique

Chapitre I

Théorie de l'adsorption

I.1. Historique

Le terme « adsorption » a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz (processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse de l'adsorbant), un phénomène déjà constaté par Fontana et Scheele en 1777 [11]. Le terme large de sorption a été proposé en 1909 par MC.Bain [12], il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption.

I.2. Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) appelées adsorbats, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [7].

I.2.1. Adsorption physique

L'adsorption est dite physique ou physisorption, lorsqu'elle est due à des forces d'interactions physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules d'adsorbat. Ce type d'adsorption est fondé sur l'attraction mutuelle des molécules de l'adsorbat et de l'adsorbant sous l'action des forces de Van der Waals, lesquelles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un dipôle local peut induire sur une autre molécule un dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van der Waals. Elles sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. Ce type d'interactions se rencontre dans le cas d'adsorbants qui présentent des groupements de surface ou contenant des ions.

I.2.2. Adsorption chimique

La chimisorption est essentiellement le résultat de l'établissement de liaisons ioniques entre les cations (ou anions) de l'adsorbat et les charges négatives (ou positives) de la surface des matériaux adsorbants. 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. Ceci confère à ce type d'adsorption spécifique une énergie élevée et le phénomène n'est plus réversible du

point de vue thermodynamique. Il est ainsi fait référence à une adsorption spécifique de haute affinité (énergie supérieure à 50 kJ/mol) [13]. Les critères qui permettent de différencier l'adsorption physique de l'adsorption chimique sont rassemblés dans le tableau 1 [14].

Tableau 1. Différences entre adsorption chimique et adsorption physique [14].

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaisons fortes, grande affinité adsorbant/adsorbât (forces ioniques)	Liaisons faibles (forces de Van der Waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés (multicouche)
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	> 50 kJ/mol	< 50 kJ/mol
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

I.3. Mécanisme d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physico-chimiques entre le soluté et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, de calculer les coefficients de transfert de matière et de diffusion. La figure 1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [15].

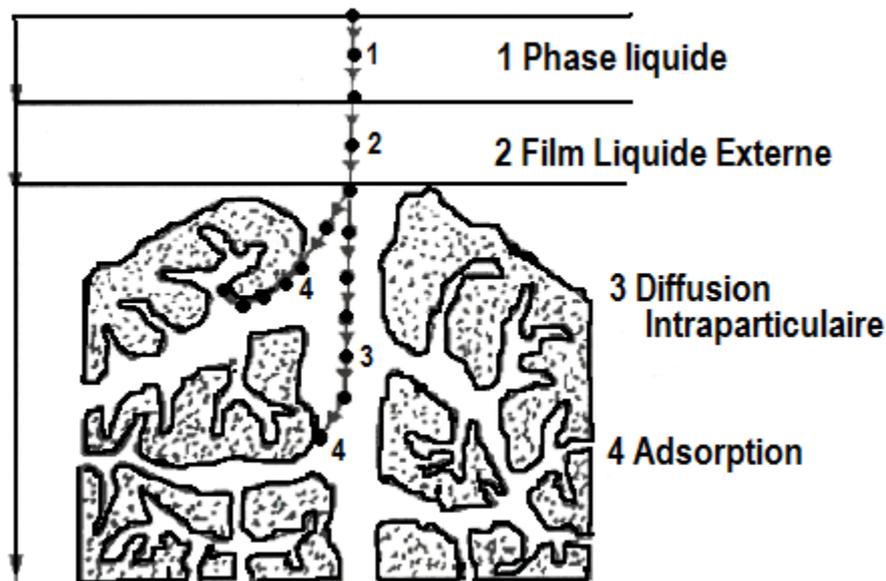


Figure 1. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain d'adsorbant [15].

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant. Ce processus s'opère en trois étapes :

- ✓ Le transfert de matière externe qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant.
- ✓ Le transfert de matière interne macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain ;
- ✓ Le transfert de matière interne microporeux : les molécules diffusent dans les micropores.

I.4. Facteurs influant le phénomène d'adsorption

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption.

➤ Paramètres liés à l'adsorbant

Les paramètres liés à l'adsorbant sont [16] :

- La Surface spécifique ;
- La densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouvent à sa surface ;
- La distribution de la taille des pores ;
- Le taux de cendres.

➤ **Paramètres liés à la nature de l'adsorbat**

Les paramètres liés à l'adsorbat sont [17] :

- La masse molaire ;
- La polarité ;
- La solubilité ;
- La taille des molécules ;
- La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques).

➤ **Les conditions opératoires [18] :**

- La concentration en adsorbant et en adsorbat ;
- La température de la solution ;
- La présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption (cas des mélanges) ;
- Le pH du milieu ;
- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat ;
- La vitesse d'agitation.

I.5. Les isothermes d'équilibre d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration de soluté à l'équilibre en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouches, interactions entre molécules adsorbées ou non. De nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [19].

I.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Dans la littérature, plusieurs classifications sont proposées pour les isothermes d'adsorption. On distingue celle de l'I.U.P.A.C, celle de Brunauer et Coll et celle de Gilles et Coll [20]. Les classifications des isothermes les plus connues sont :

I.5.1.1. Classification de Gilles

Elle a été proposée par Gilles et al en 1974 pour des solutés à solubilité limitée [20]. Les isothermes d'adsorption ont été divisées en quatre classes principales **S**, **L**, **H**, **C**, basées sur la forme de la partie initiale de la courbe (figure 2) [21].

Classe S : Ce type de classe est généralement obtenu lorsque les molécules de soluté (adsorbat) ne se fixent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. A cause de l'attraction latérale, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, ce qui donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [22,23].

Classe L : Les courbes de type **L** dites de « Langmuir » sont les plus fréquentes, elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations. Ce type de courbes suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [20].

Classe H : Ce type de courbe est obtenu avec des solutés ayant une grande affinité pour l'adsorbant. À très faibles concentrations les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a chimisorption du soluté, dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption sur les fibres textiles et sur d'autres substrats constitués de régions cristallines séparées par des régions amorphes poreuses et encore pour des solutés adsorbés sous forme de micelles [20].

Classe C : Sous forme de ligne droite, signifiant qu'il y'a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant. Ce type d'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin pour y déplacer le solvant [24].

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une monocouche. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, ce qui pourrait donner lieu à la formation d'un film compact condensé ou à la formation de multicouches.

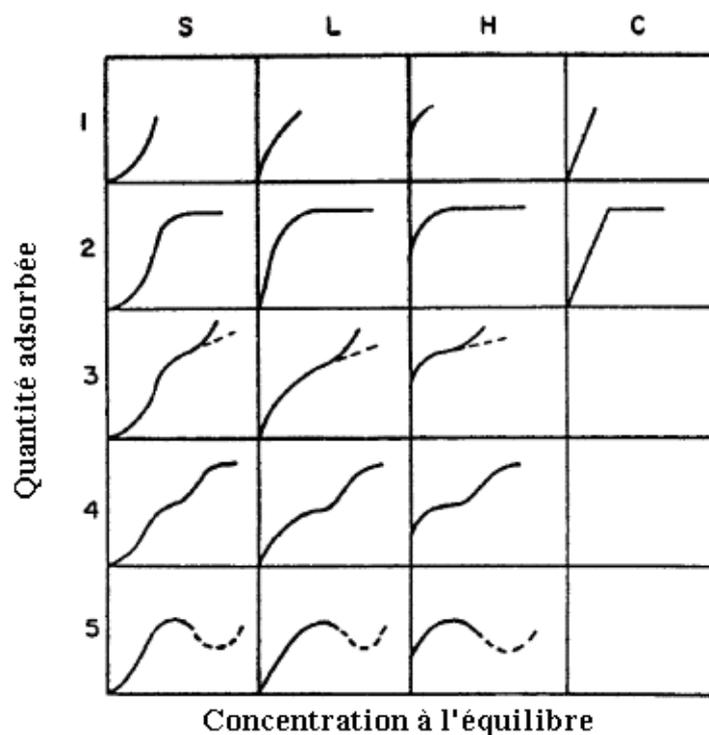


Figure 2. Classification des formes d'isothermes par Gilles et al (1974).

I.5.1.2. Classification de l'I.U.P.A.C

Selon la classification de l'I.U.P.A.C, les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être regroupées suivant six types (Figure 3).

Type I :

L'isotherme d'équilibre d'adsorption de **type I** est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents

Type II

L'isotherme de type II est observée dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important de diamètre supérieur à 500 Å. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouches jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.

Type III

Elle indique la formation de couches poly-moléculaires, dès le début de l'adsorption et avant que la surface ne soit recouverte complètement d'une couche mono-moléculaire. L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que l'interaction de l'adsorbât avec la couche formée est plus importante que l'interaction entre l'adsorbât et l'adsorbant.

Type IV

L'isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV est associée aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbât à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules d'adsorbât et la surface de l'adsorbant sont plus fortes que celles des molécules de l'adsorbât entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

Type V

Les isothermes d'équilibre d'adsorption de type V sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules d'adsorbât qu'entre molécules d'adsorbât et d'adsorbant.

Type VI

L'isotherme de type VI est associée à une adsorption couche par couche sur une surface hautement uniforme.

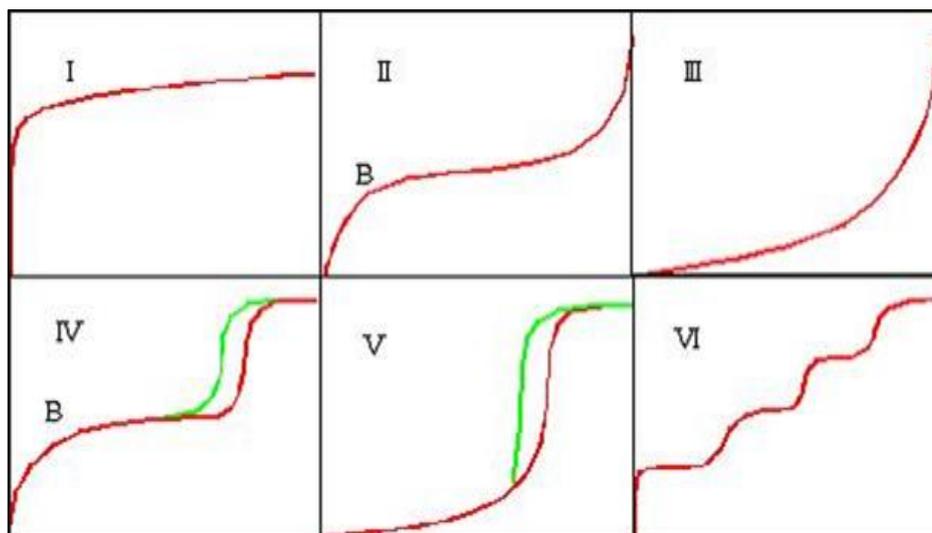


Figure 3. Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon l'I.U.P.A.C [19].

Après avoir atteint la saturation ($P/P_s=1$), en déterminant les volumes de vapeur restant adsorbés sur le solide pour les valeurs de pression relatives (P/P_s) décroissantes, on peut obtenir l'isotherme de désorption. Souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption, ce qui conduit à l'apparition du phénomène d'hystérésis : la quantité de vapeur restant adsorbée lors de la désorption pour une valeur P/P_s donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes IV et V. Les différentes formes des boucles d'hystérésis classées par l'I.U.P.A.C sont représentées sur la figure 4 [25].

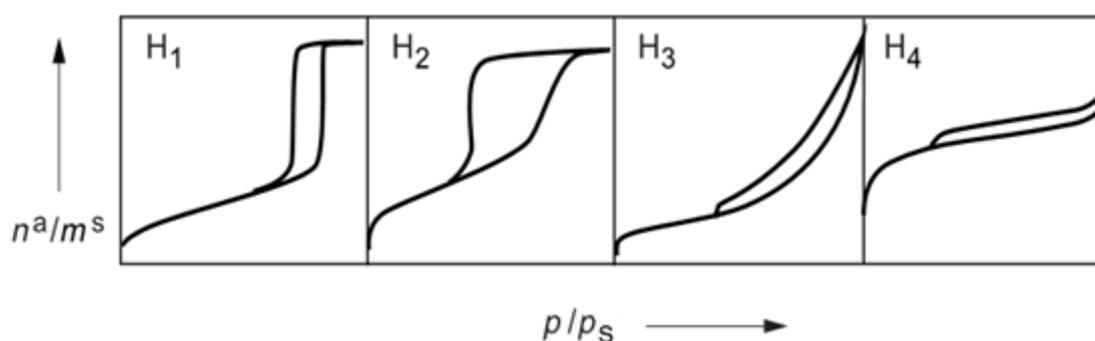


Figure 4. Classification selon l'I.U.P.A.C des quatre types d'hystérésis [25].

Les boucles d'hystérésis notées H_1 et H_2 représentatives de la mésoporosité, apparaissent sur les isothermes de type IV, caractérisées par un palier de saturation. Les branches de la boucle d'hystérésis sont parallèles et presque verticales pour la boucle H_1 , observée pour des adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores, tandis que la boucle H_2 est obtenue dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.

Les boucles H_3 et H_4 apparaissent sur les isothermes de type II qui ne présentent pas de palier de saturation. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisine de 1. La boucle H_3 , observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire qui s'effectue dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie. Enfin, la boucle H_4 est souvent obtenue avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

I.6. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption

Le choix du modèle est déterminant pour mieux appréhender les résultats obtenus. Chacun de ces modèles est donné sous forme d'une équation paramétrée.

I.6.1. Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Ce modèle, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Il est basé sur trois hypothèses [26] :

- ✓ L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide ;
- ✓ Seule une couche mono-moléculaire se forme sur le solide ;
- ✓ L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (1).

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

Où :

q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

q_m : Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche mono-moléculaire de soluté ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

C_e : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

x : Quantité de soluté adsorbé (mg) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

K_L : Coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir relative à la capacité et à la vitesse d'adsorption ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

q_m et K_L , sont déterminées à partir de la droite obtenue en portant de C_e/q_e en fonction de C_e .

La caractéristique de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un nombre sans dimension appelé paramètre d'équilibre R_L (dit aussi facteur de séparation), défini par McKay et Coll en 1989 [27] par la relation (2) :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

Où C_0 est la concentration initiale de l'adsorbat (mg.L^{-1}).

L'équilibre est dit :

- Irréversible : $R_L = 0$;
- Linéaire : $R_L = 1$;
- Défavorable : $R_L > 1$;
- Favorable : $0 < R_L < 1$.

I.6.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations, ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (3) [28].

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

Où :

K_F : Constante de Freundlich qui donne une indication grossière de la capacité d'adsorption de l'adsorbant ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$). Lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente. L'équation de Freundlich peut être représentée sous une forme linéaire [28] :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$, qui représente l'intensité d'adsorption et qui nous donne des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [29] :

- $1/n = 1$: L'isotherme est linéaire de type C ;
- $1/n > 1$: L'isotherme est convexe de type S ;
- $1/n < 1$: L'isotherme est concave de type L ;
- $1/n \ll 1$: L'isotherme est de type H.

D'autre part R.E Treybal [30] rapporte que si :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile ;
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

I.6.3. Modèle de Temkin

Temkin et Pyzhew (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des interactions adsorbant/adsorbant dans l'isotherme d'adsorption. Temkin a supposé que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire et non pas exponentiel comme dans le cas du modèle de Freundlich. Elle a surtout été observée pour des taux de recouvrement compris entre 0.4 et 0.8. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface [31,32].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (K_T C_e) \quad (5)$$

Sa linéarisation donne :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e = B_T \ln A + B_T \ln C_e \quad (6)$$

Où :

$$B_T = \frac{RT}{b} \text{ et } A = K_T \quad (7)$$

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température absolue (K) ;

K_T : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale ($L \cdot g^{-1}$) ;

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption ($J \cdot mol^{-1}$).

Ces constantes sont obtenues en traçant la droite $q_e = f(\ln C_e)$.

I.7. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent de comprendre le mécanisme qui contrôle le processus d'adsorption.

I.7.1. Cinétique de premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898 [33]. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et sites actifs. L'équation différentielle de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption du 1er ordre est :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Où :

q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en (mg.g^{-1}) à l'équilibre et à l'instant t . K_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

La valeur de q_t (mg.g^{-1}) à l'instant t est obtenue à partir de la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (9)$$

Avec

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg.L^{-1}) ;

C_t : Concentration résiduelle de la solution à l'instant t (mg.L^{-1}).

L'intégration de l'équation (8) entre 0 et t , conduit à l'équation (10).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (10)$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t . L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer q_e théorique et la constante de vitesse du premier ordre K_1 .

I.7.2. Cinétique de second ordre

Ce modèle traduit l'existence d'un équilibre entre espèces en solution et adsorbées, le modèle de second-ordre suit l'équation (11) [34].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Où :

K_2 : Constante de vitesse de second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation (11) entre 0 et t conduit à l'équation (12) :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t \quad (12)$$

Avec :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de second ordre, la représentation de $1/(q_e - q_t)$ en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse K_2 .

I.7.3. Modèles basés sur la diffusion

I.7.3.1. Modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limite, les résultats de l'adsorption peuvent être représentés par l'équation suivante :

$$\ln \frac{C_t}{C_e} = -K_f \cdot \frac{A}{V} \cdot t \quad (14)$$

Avec :

K_f : Coefficient de diffusion externe ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) ;

A/V : Rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume total de la solution (cm^{-1}).

Notons que K_f est déterminé en traçant $\ln(C_t/C_e)$ en fonction de t.

I.7.3.2. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire est utilisé quand la diffusion dans les pores est l'étape limite. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris [35].

$$q_t = K_D \sqrt{t} + C' \quad (15)$$

Où :

K_D : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire dont la valeur est obtenue en portant q_t en fonction de \sqrt{t} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) ;

C' : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg.g^{-1}).

La représentation de q_t en fonction de \sqrt{t} permet de calculer la constante de vitesse K_D et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

En général ; on obtient une multi-linéarité indiquant qu'au moins deux ou plusieurs mécanismes (la diffusion dans les macropores ou dans les micropores) interviennent dans le processus. Si la représentation de q_t en fonction de \sqrt{t} est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra-particulaire. Cependant s'il y'a plusieurs segments de droites, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes.

I.8. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

I.8.1. Energie d'activation

La valeur de l'énergie d'activation (E_a), détermine la sensibilité d'une réaction donnée aux variations de température. L'influence de la température s'exerce par l'intermédiaire de la constante de vitesse K qui figure dans la loi de vitesse d'une réaction. L'équation d'Arrhenius reliant K et T est de la forme :

$$K = A. e^{-E_a/RT} \quad (16)$$

Sa linéarisation donne :

$$\ln K = \ln A - E_a/RT \quad (17)$$

Avec :

A : Facteur pré exponentiel d'Arrhenius.

Le tracé de $\ln K$ en fonction de $1/T$ donne l'énergie d'activation E_a (J.mol^{-1}). Pour des valeurs d'énergie inférieures à 42 kJ.mol^{-1} , l'adsorption est de nature physique [36].

I.8.2. Détermination des paramètres thermodynamiques

Cette étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamiques telles que la variation de l'entropie (ΔS), de l'enthalpie (ΔH) et de l'enthalpie libre (ΔG). Celles-ci nous renseignent respectivement, sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide, sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption et de préciser la spontanéité ou non du processus d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K_d qui est défini par la relation suivante [37] :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (18)$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorbat fixée par unité de masse de solide à l'équilibre (mg.g^{-1}). Elle est définie par la relation :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (19)$$

Où :

C_e : Concentration en adsorbat dans le surnageant à l'équilibre (mg.L^{-1}) ;

V : Volume de la solution (L).

Ce qui donne :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (20)$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est donnée par l'équation 21 :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (21)$$

La variation de l'énergie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution K_d

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (22)$$

À l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquent : $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_d$ (23)

D'autre part :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (24)$$

$\Delta S^\circ, \Delta H^\circ$ et ΔG° , sont respectivement les variations standards, de l'entropie, de l'enthalpie et de l'enthalpie libre.

La combinaison des équations 23 et 24, conduit à l'équation 25 correspondant à la loi de Van't Hoff :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (25)$$

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de déterminer les valeurs de $\Delta S^\circ, \Delta H^\circ$ et ΔG° du processus d'adsorption [38].

Chapitre II

Généralités sur l'adsorbant utilise (feuilles de myrte)

II.1. Historique

Dans la Grèce Antique, le Myrte était consacré à Aphrodite, déesse de l'amour, et l'on avait coutume de parer les jeunes mariées d'une couronne de feuilles de Myrte. De même, chez les Romains, il était consacré à Vénus. Le Myrte était le symbole de la victoire que ce soit au stade ou au sénat, le vainqueur apparaissait coiffé d'une couronne de Myrte (et non de Laurier) [39-41]. Dès le 1^{er} siècle, Dioscoride, médecin grec, indiquait de nombreuses applications médicales et avait qualifié le Myrte d'ami de l'estomac [40]. Aujourd'hui, les feuilles et l'huile essentielle sont utilisées notamment en cas d'affection respiratoire [42, 43].

II.2. Définition

Le Myrte est un arbuste toujours vert, de 2 à 3 mètres de haut, répandu sur tout le littoral méditerranéen, dans les maquis et les garrigues. Ses tiges sont recouvertes d'une écorce rousse. Ses feuilles ovales, opposées deux à deux, sont coriaces et persistantes. Les fleurs blanches, fortement odorantes, sont disposées à l'aisselle des feuilles. Le fruit, noir bleuâtre à maturité, est ovoïde et charnu. Toutes les parties de la plante contiennent des poches schizogènes à huile essentielle, responsables de son odeur suave [40,41]. La photo du *myrtus communis* est donnée sur la figure 5.



Figure 5. *Myrtus communis*.

Les feuilles de *Myrtus communis* L. sont persistantes, opposées 2 à 2, très rarement verticillées par trois, oblongues-aiguës, sans dents ni poils, coriaces, luisantes, brièvement pétiolées. Elles sont vert-foncé, aromatiques et l'on peut remarquer des poches sécrétrices, visibles par transparence. Elles mesurent généralement 1 à 3 cm de long pour environ 0,5 cm de large.



Figure 6. Feuilles de Myrtus Communis.

Les principaux constituants chimiques que l'on retrouve dans les feuilles de myrtus communis sont [39, 41-44] :

- Les polyphénols ;
- Les tanins ;
- Les flavonoïdes : Ce sont des dérivés hétérosidiques du kampférol, du myricétol et du quercétol ;

- Les phloroglucinols : des myrtucommulones ;
- Les huiles essentielles.

II.3. Utilisations du myrte et son effet thérapeutique

II.3.1. Usages traditionnels

Dès le 1^{er} siècle, Dioscoride et Pline l'Ancien décrivaient de nombreuses applications médicinales basées sur l'action antiseptique du Myrte. En effet, par ses qualités d'expectorant, il était indiqué contre les affections du système respiratoire telles que l'emphysème ou la bronchite. Diverses décoctions de Myrte étaient prescrites dans le traitement d'ulcères et de douleurs gastriques. Les diarrhées étaient aussi traitées par l'utilisation de décoctions de fleurs de Myrte. Il est indiqué en tant qu'antiseptique urinaire. La médecine populaire l'emploie aussi contre la leucorrhée, les troubles du système nerveux, l'épilepsie et les maladies du foie. Les propriétés astringentes du Myrte sont utilisées contre diverses affections cutanées et notamment le psoriasis [39-41,44].

II.3.2. Indications thérapeutiques

L'huile essentielle est utilisée comme antiseptique en cas d'affections respiratoires et expectorantes. Un shampooing à base d'extrait de Myrte est utilisé dans le traitement des pellicules [41].

a) Propriétés astringentes

Le Myrte est riche en tanins; il leur doit ses propriétés astringentes. Ce type d'extrait est utilisé dans le traitement de diverses affections cutanées, notamment le psoriasis [41, 43].

b) Activité antiseptique

L'huile essentielle, par l'intermédiaire de l'eucalyptol et du myrténol, a une action spécifique sur les voies respiratoires. Les tanins participent également à cette action antiseptique [41, 42, 45, 46].

c) Activité antibiotique

Les terpènes de l'huile essentielle que sont l'eucalyptol et le myrténol ainsi que les myrtucommulones A et B ont une action antibiotique sur les bactéries Gram + et Gram -. La myrtucommulone A est active à de très faibles doses (1 µg/mL). Elle a une action sur les germes Gram + aussi efficace que la pénicilline et la streptomycine. Les tanins dérivés des acides galliques et ellagique joueraient un rôle dans l'activité antibactérienne [41, 42, 46].

d) Activité parasiticide

L'huile essentielle de Myrte est active sur le pou de tête (*Pediculus humanus capitis*) et sur sa larve (lente). L'effet toxique est principalement dû au cinéole, à l'*a*-pinène et au linalol [39, 41, 47].

e) Activité fongicide

Les flavonoïdes et autres polyphénols présents dans la plante sont actifs contre la levure responsable des états pelliculaires : *Pityrosporum ovale* [41].

Chapitre III

Les colorants

III.1. Définition

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores [48,49]. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau 2, donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule [50].

Tableau 2. Principaux groupements chromophores et auxochromes des colorants organiques [49].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre et un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels il est appliqué: résistance à l'abrasion, stabilité à la photolyse, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité d'un colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [51].

III.2. Classification

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.). On distingue deux catégories de classification (chimique et tinctoriale).

III.2.1. Classification chimique

Elle repose sur la structure chimique et la nature du groupement chromophore. Les colorants se répartissent en plusieurs types :

- ✓ Colorants azoïques
- ✓ Colorants triphénylméthanes
- ✓ Colorants indigoïdes
- ✓ Colorants xanthènes
- ✓ Colorants anthraquinoniques
- ✓ Colorants phtalocyanines
- ✓ Colorants nitrés et nitrosés.

III.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. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est de type ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les groupements auxochromes : acides ou anioniques, basiques ou cationiques, développés ou azoïques insolubles, cuve, réactifs, directs, mordants et dispersés.

➤ 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 animales (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.

➤ **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. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

➤ **Colorants développés ou azoïques insolubles**

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphтол (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

➤ **Colorants de cuve**

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la ré oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

➤ **Colorants réactifs**

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

➤ **Colorants directs**

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

➤ **Colorants à mordants**

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

➤ Colorants dispersé

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.

III.3. Pollution par les colorants

La qualité de l'eau se dégrade par la présence dans les effluents de substances organiques et minérales souvent toxiques. Les colorants utilisés dans l'industrie textile comptent parmi ces substances. De récentes estimations indiquent qu'environ 12% des colorants produits disparaissent au cours des transactions commerciales et 20% pendant les opérations du procédé industriel de coloration [52]. Cette quantité de colorant perdue se retrouve le plus souvent dans l'atmosphère ou dans le milieu marin. Certains colorants causent de sérieux problèmes à l'environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [53].

III.4. Dangers des effluents textiles

III.4.1. Cas évidents

Eutrophisation : Sous l'action des micro-organismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité très 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.

Sous-oxygénation : Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [54], estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

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 al [55] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. 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.

III.4.2. Dangers à long terme

La persistance : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle [56]. 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.

Bio-accumulation : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

Cancer : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [57]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [58], leuco-dérivés pour les triphénylméthanes [59].

Sous produits de chloration (SPC) : Le chlore utilisé pour éliminer les micro-organismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L [60]. Les SPC sont responsables du développement du cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [61,62].

III.5. Traitements des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement

assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [63], Kurbus et al [64], se divisent en trois types : biologique, physique et chimique.

Biologique :

- Traitement aérobique,
- Traitement anaérobique.

Physiques :

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

Chimique :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaClO, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode compléxométrique,
- Résines échangeuses d'ions.

Nous donnons dans le tableau 3, la comparaison des différentes technologies de dépollution des effluents textiles

Tableau 3. Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients [50].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Alun ; Chaux ; Trichlorure de fer ; Poly-électrolytes.	Équipement simple ; Décoloration relativement rapide ; Réduction significative de la DCO.	Formation de boues ; Adjonction de produits chimiques nécessaires ; Fonctionnement onéreux ; Coagulants non réutilisables ; Réduction spécifique de la couleur ; Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO.
Filtration sur Membranes	Osmose inverse ; Nano-filtration ; Microfiltration ; Ultrafiltration.	Utilisation simple et rapide ; Pas d'addition de produits chimiques ; Faible consommation énergétique ; Réduction de la couleur ; Grands volumes traités.	Investissement important ; Sélectif ; Encrassement rapide des membranes ; Pré et post traitements nécessaires.
Adsorption	Carbone activé, Silice,	Réduction efficace de la couleur ; Technologie simple ; Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants.	Investissement et coûts de fonctionnement élevés ; Lent et limité en volume ; Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible ; Sélectif ; Formation de boues.
Oxydation Chimique	Ozone ; Réactif de Fenton ; Chloration.	Traitement de gros volumes ; Diminution nette de la coloration ; Décoloration rapide et efficace ; Opération simple ; Oxydant puissant.	Investissements et coûts de fonctionnement très élevés ; Efficacité limitée pour certains colorants ; Produits d'oxydation inconnus Coûts élevé ; Formation de sous produits de chloration (trihalométhanés) ; Cancérogènes.

Partie expérimentale

Chapitre I
Préparation et
caractérisation de
l'adsorbant utilise " myrte"

Chapitre II

Tests d'adsorption du système Feuilles de myrte/BM

L'étude porte sur l'adsorption d'un polluant organique (le bleu de méthylène) par des feuilles de myrte. Il s'agit de proposer le schéma le plus approprié permettant d'éliminer le plus possible ce polluant qui joue un rôle néfaste sur le plan environnemental. Afin d'atteindre cet objectif, nous nous sommes intéressés à l'optimisation des principaux paramètres du processus d'adsorption du système BM/Feuilles de myrte, tels que : la concentration en polluant, la concentration de la suspension de myrte, la vitesse d'agitation, la température et le pH du milieu réactionnel.

Nous décrivons d'abord le mode de préparation des solutions, les techniques de mesure et d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption de l'adsorbat utilisé, le Bleu de Méthylène (BM).

II.1. Présentation de l'adsorbat utilisé

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés au bleu de méthylène considéré comme polluant. Comme tous les colorants, il se caractérise par sa persistance, sa toxicité et son pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel. Sa présence dans les systèmes aquatiques, même à faible concentration, réduit la pénétration de la lumière et a donc un effet néfaste sur la photosynthèse. Les caractéristiques physico-chimiques de notre adsorbat, sont regroupées dans le tableau 7. Sa développée est donnée sur la figure 8.

Tableau 7. Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

Colorant	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Solubilité	λ_{\max} (nm)	Firme
Bleu de Méthylène (BM)	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	319.86	Elevée	664	Biochem Chemopharma

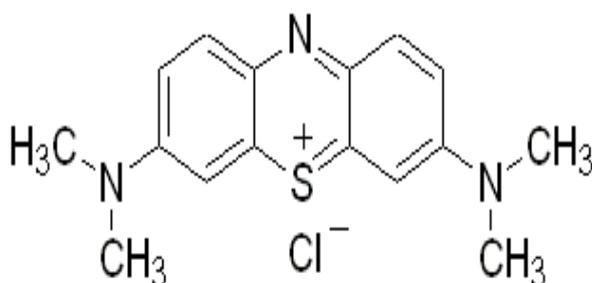


Figure 8. Formule développée du bleu de méthylène.

II.2. Dosage par Spectrophotométrie UV – Visible

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchie, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- la lumière utilisée doit être monochromatique ;
- les concentrations doivent être faibles ;
- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

L'absorbance (A) de la solution est calculée à partir de la loi de Beer- Lambert (équation 31) :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \sum_{i=1}^n \epsilon_{\lambda,i} \cdot l \cdot C_i = -\log T \quad (31)$$

Où :

A : Absorbance ;

I_0 : Intensité du rayon incident ;

I : Intensité du rayon transmis ;

l : Epaisseur de la solution traversée (cm) ;

C_i : Concentration molaire du composé i (mol.L^{-1}) ;

ϵ_{λ} : Coefficient d'extinction ou d'absorption molaire à la longueur d'onde à laquelle on effectue la mesure. Il dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ;

λ : Longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm) ;

T : Transmittance.

La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

Nos solutions de bleu de méthylène ont été dosées par spectrophotométrie UV – Visible. Elles sont analysées à la longueur d'onde maximale λ_{max} correspondant au maximum d'absorption du colorant. λ_{max} est déterminée après balayage des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution de colorant.

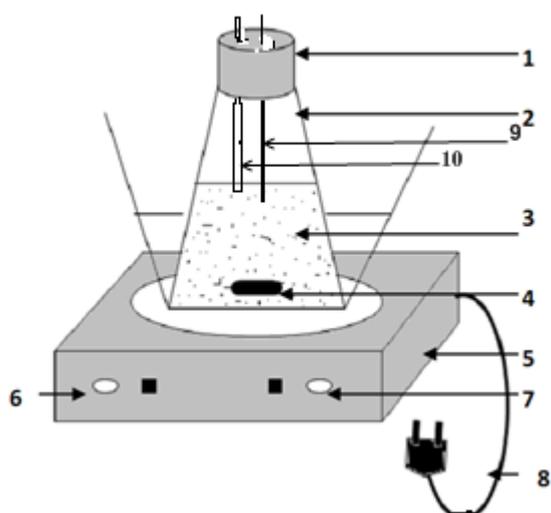
Les résultats de concentration résiduelle en colorant sont obtenus après établissement d'une courbe d'étalonnage avant chaque analyse. Les échantillons les plus concentrés sont dilués avant leur dosage. Les cuves utilisées pour les mesures d'absorbance sont en verre, rectangulaires et ont une longueur de 1 cm.

II.3. Essais d'adsorption

Les feuilles de myrte, ont été séchées à l'étuve à 60°C pendant 1 heure puis déposées dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation ultérieure pour des essais d'adsorption.

II.3.1. Protocole expérimental

Tous les essais d'adsorption ont été réalisés dans des Erlen Meyer de volume 100 mL, sous agitation magnétique, contenant une solution aqueuse de colorant aux concentrations désirées à laquelle on ajoute différentes masses voulues d'adsorbants (figure 9). Ce réacteur est plongé dans un bain d'eau pour stabiliser la température. Des prélèvements de 50 mL ont été effectués aux intervalles de temps fixés au préalable. Les prélèvements effectués ont été centrifugés à une vitesse de 50 trs/min pendant 2 minutes, puis analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.



1. Couvercle
2. Erlenmeyer
3. Solution de colorant
4. Barreau magnétique
5. Agitateur magnétique chauffant
6. Bouton de réglage de la température de chauffage
7. Bouton de réglage de la vitesse d'agitation
8. Alimentation électrique
9. Thermomètre
10. Electrode de pH

Figure 9. Dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption.

II.3.2. Courbes d'étalonnage

La longueur d'onde maximum d'absorption pour le bleu de méthylène est de 664 nm. Les courbes d'étalonnage en fonction du pH, sont représentées sur la figure 10.

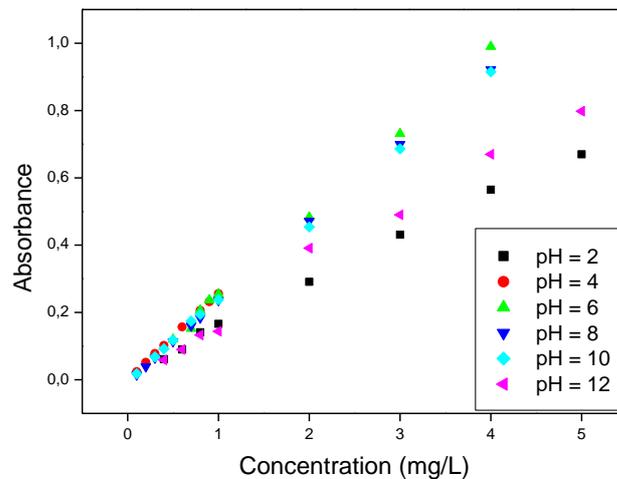


Figure 10. Courbes d'étalonnage du bleu de méthylène à différents pH.

II.4. Influence des paramètres d'adsorption

II.4.1. Influence du temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact du système Polluant-Myrte, à différentes concentrations comme premier paramètre permettra de déterminer le temps requis pour l'établissement de l'équilibre ainsi que la concentration optimale en polluant.

Nous nous sommes d'abord intéressés à l'influence de la concentration en bleu de méthylène (BM), sur la quantité adsorbée par les feuilles de myrte, en fonction du temps. Les résultats sont représentés sur la figure 11.

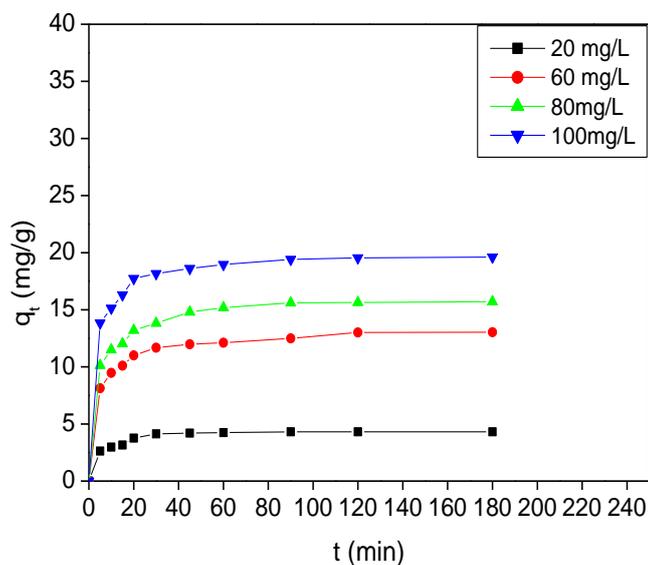


Figure 11. Evolution de la quantité de BM adsorbée en fonction de temps de contact.

(pH=6 ; m=0,2g ; ω =300 trs/min; V=50mL et T=20 °C).

Il ressort de ces résultats que l'équilibre d'adsorption est rapidement atteint (20 minutes). Les cinétiques rapides du processus d'adsorption au début de la réaction peuvent être expliquées par le nombre important de sites actifs disponibles. Au fur et à mesure que le taux de recouvrement de la surface augmente, l'accessibilité aux sites vacants restants devient difficile, par conséquent, les vitesses d'adsorption deviennent lentes [66].

Afin de s'assurer que l'équilibre d'adsorption est atteint et qu'il n'y a pas de désorption des molécules adsorbées, nous avons fixé la durée de contact Myrte/BM à 180 minutes pour la suite des tests.

Il apparait clairement sur la figure 11, que le temps d'équilibre augmente avec la concentration initiale en colorant, ceci est due à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide. D'autre part, la quantité adsorbée augmente avec la concentration en colorant et ce quel que soit le temps.

II.4.2. Influence de la concentration en BM

Sur la figure 12, est représenté l'effet de la concentration en BM, sur les quantités adsorbées à l'équilibre par les feuilles de myrte de masse.

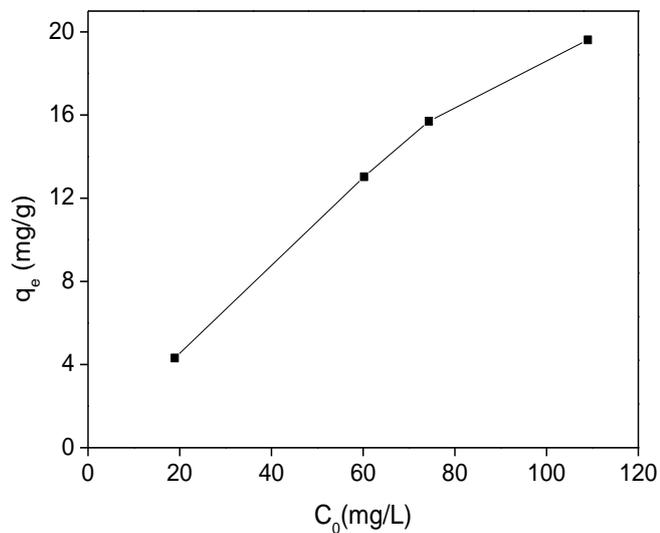


Figure 12. Influence de la concentration initiale en adsorbat sur la quantité fixée à l'équilibre

(pH=6 ; ω =300 trs/min ; V=50mL ; T=20°C).

L'analyse de cette figure montre que l'augmentation de la concentration de 20 à 100 mg/L, conduit à l'accroissement des quantités adsorbées. Cette augmentation est due à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide. Il n'y a pas de palier dans la gamme des concentrations étudiées. Donc le taux de saturation n'est pas encore atteint et que le myrte pourrait adsorber des quantités de BM plus importantes, il aurait fallu augmenter les concentrations pour déterminer le seuil de saturation.

II.4.3. Influence de la concentration de la suspension de myrte

Les résultats de l'étude de l'influence de la concentration de la suspension de myrte sur l'adsorption de BM, sont représentés sur la figure 13.

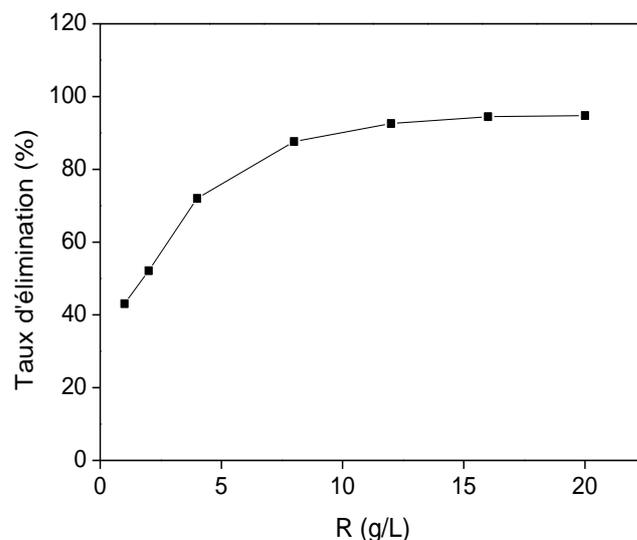


Figure 13. Effet de la concentration de la suspension de myrte, R (g/L), sur le taux d'élimination de BM.

(pH=6 ; $\omega=300$ trs/min; V=50mL ; $C_0=100$ mg/L et T=20 °C).

Les résultats obtenus ont montré que :

- Le taux d'élimination de BM, augmente avec l'accroissement de la concentration en myrte, en effet, il passe de 43,06 % à 94,46 %, quand la concentration du myrte en suspension passe de 1 à 16 g/L, ensuite il devient constant.

L'augmentation de la masse de myrte, engendre l'accroissement du nombre de sites actifs, ce qui entraîne l'accroissement du taux d'élimination du bleu de méthylène. Quand la concentration de l'adsorbant dépasse une certaine valeur, le rendement devient constant car l'ajout d'adsorbant n'implique plus l'accroissement de l'aire superficielle libre des grains suite à la formation d'agglomérats [67].

II.4.4. Influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, puisqu'il peut affecter aussi bien la charge superficielle de l'adsorbant que le degré d'ionisation de l'espèce se trouvant en solution.

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'influence du pH sur la quantité de BM adsorbée par le myrte à l'équilibre. Nos résultats sont représentés sur la figure 14. Il ressort des résultats de cette figure, une faible adsorption du bleu de méthylène à pH 2,

ensuite la quantité adsorbée augmente quand le pH passe de 2 à 6, puis elle diminue au delà. La rétention de BM, est meilleure à pH 6. La faible quantité retenue à pH 2 est probablement due à l'existence d'une adsorption compétitive des protons avec le colorant sur les sites actifs chargés négativement. En l'absence de cette compétition, l'adsorption du colorant devient meilleure. Par ailleurs, à pH 12, la diminution de la rétention peut être expliquée par l'excès en ions OH^- qui entourent le colorant (cation) par attraction électrostatique ce qui les empêche d'être retenus sur les sites anioniques de l'adsorbant. Nous déduisons donc que la disponibilité des sites destinés à fixer un colorant cationique dépend du pH. En effet à pH élevé, le nombre de sites actifs chargés négativement s'intensifie, ceci est dû à l'attraction électrostatique entre le colorant chargé positivement et la surface de l'adsorbant chargée négativement.

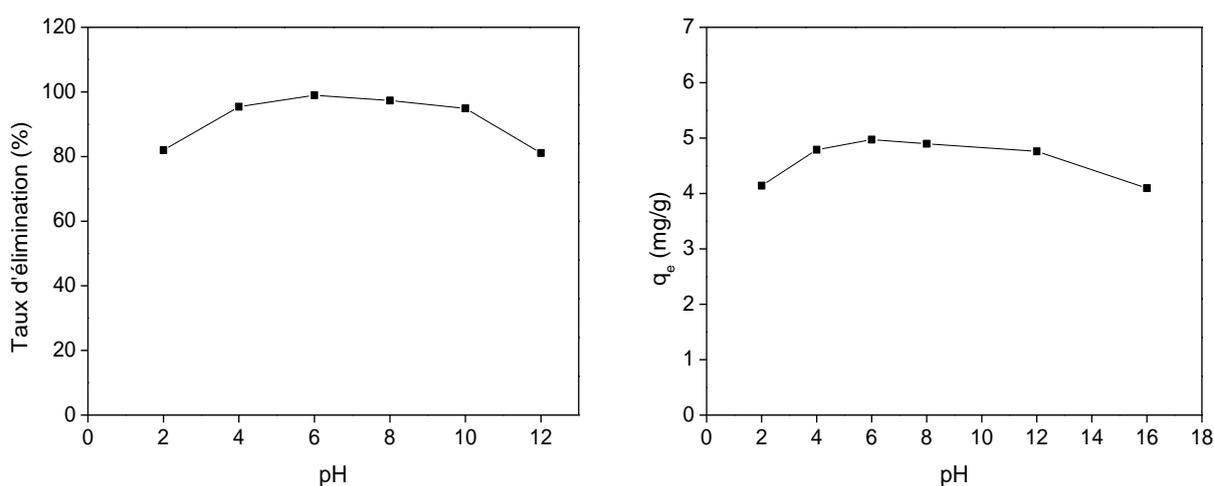


Figure 14. Evolution de la quantité de colorant BM adsorbée en fonction de pH
($m=1\text{g}$; $\omega=300\text{trs/min}$; $V=50\text{mL}$; $C_0=100\text{mg/L}$ et $T=20^\circ\text{C}$).

II.4.5. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans tout processus mettant en jeu un transfert de matière, elle a pour effet d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant, favorisant ainsi l'adsorption. L'effet de la vitesse d'agitation sur la quantité de bleu de méthylène adsorbé à l'équilibre est représenté sur la figure 15.

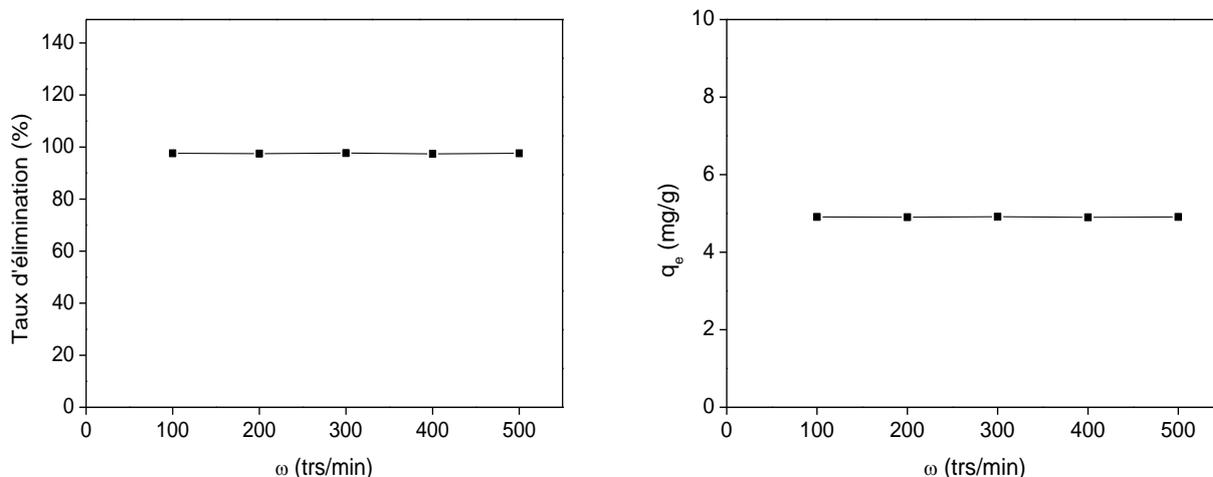


Figure 15. Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de BM.

(pH=6 ; m=1g ; V=50 mL ; C₀=100mg/L et T=20°C).

Les résultats obtenus, ont montré, que la variation de la vitesse d'agitation n'a pas d'effet important sur le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène.

II.4.6. Influence de la température

Cette étude est réalisée dans le but d'étudier l'influence de la température sur la quantité de bleu de méthylène adsorbée et de calculer les paramètres thermodynamiques telles que la variation de l'entropie (ΔS), de l'enthalpie (ΔH) et de l'enthalpie libre (ΔG). Celles-ci nous renseignent respectivement, sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide, sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption et de préciser la spontanéité ou non du processus d'adsorption.

Nous avons utilisé dans notre travail les températures suivantes : 22, 30,3, 53,5, 63,8 et 87,3 °C. L'étude de l'influence de la température, sur la quantité de BM adsorbée et sur le taux d'élimination, est représentée sur la figure 16. La représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$, (figure 17), est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer respectivement les variations standard de, l'enthalpie ΔH° , l'entropie ΔS° et de l'énergie libre, ΔG° (relation 24). Les paramètres thermodynamiques obtenus à partir de la courbe 17, sont consignés dans le tableau 8.

Les résultats, obtenus dans la figure 16, montrent que la température n'a pas d'effet important sur l'adsorption de BM.

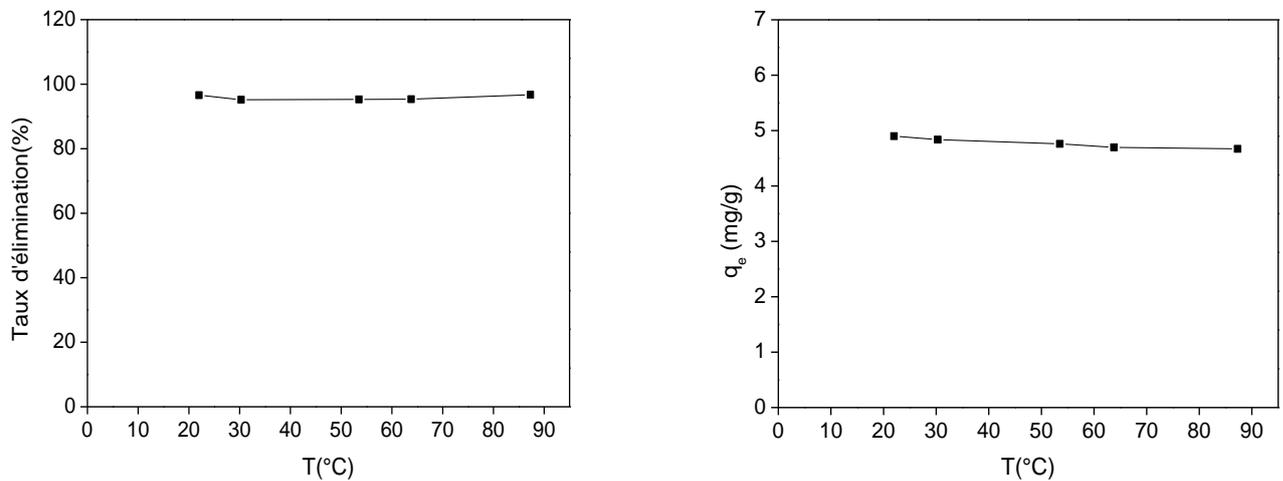


Figure 16. Influence de la température sur l'adsorption de BM.

(pH=6; m=1g; ω =300trs/min; V=50mL et C₀=100mg/L)

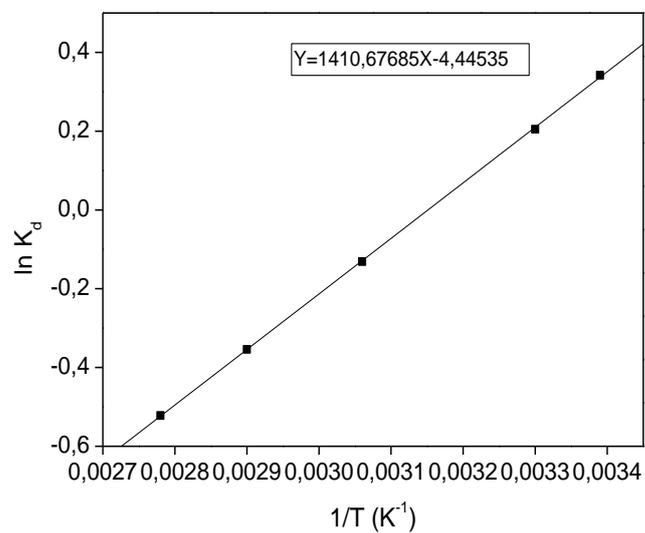


Figure 17. Variation de ln K_d en fonction de 1/T

(pH=6; m=1g; ω =300trs/min; V=50mL et C₀=100mg/L)

Tableau 8. Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié.

T(K)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol.K)	ΔG^0 (KJ/mol)
295,00	-11,728	-0,037	-0,813
303,30			-0,506
326,30			0,345
336,80			0,734
360,30			1,603

Il ressort de ces résultats que :

➤ Aux températures, 22, 30,3°C, ΔG^0 est négatif, tandis qu'à 53,5, 63,8 et 87,3°C il est positif, ce qui signifie qu'à 22 et 30,3, le processus est spontané, tandis qu'aux températures, 53,5, 63,8 et 87,3 °C, le processus n'est pas spontané ;

➤ La valeur négative de la variation de l'enthalpie standard (ΔH^0), démontre le caractère exothermique de la réaction et comme elle est inférieure à 50 kJ/mol, il s'agit donc d'une physisorption. La valeur négative de la variation de l'entropie standard (ΔS^0) signifie un accroissement de l'ordre moléculaire des molécules de soluté en passant de la solution à la surface de l'échantillon de myrte.

II.5. Etude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire pour un système d'adsorbat-adsorbant donné. Elles sont obtenues à partir d'une représentation graphique de q_e en fonction de C_e et sont respectivement la quantité d'adsorbat fixée et sa concentration à l'équilibre. L'isotherme d'adsorption obtenue est représentée sur la figure 18.

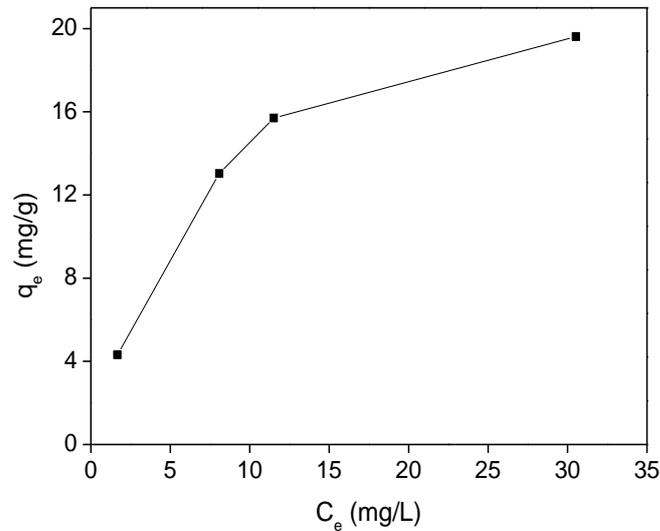


Figure 18. Isotherme d'adsorption de BM.

(pH=6; m=1g; $\omega=300$ trs/min; V=50mL et T=20°C).

L'observation de la figure 18, montre que l'isotherme d'adsorption obtenue est de type L, ce qui est généralement obtenu lorsque les molécules de soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules de solvant et celles du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [20].

II.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous traitons dans cette partie la modélisation des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le myrte, par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

II.6.1. Modèle de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir, exploitée sous sa forme linéaire ($C_e/q_e = f(C_e)$), est représentée sur la figure 19.

Les résultats de la transformée de Langmuir, ont montré une bonne linéarité. La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer respectivement q_m et K_L . Sur le tableau 9, sont consignées les valeurs du paramètre R_L de Langmuir appelé paramètre d'équilibre (dit aussi facteur de séparation), défini par McKay et Coll en 1989 [28] par la

$$\text{relation 2 : } R_L = \frac{1}{1+K_L C_0}$$

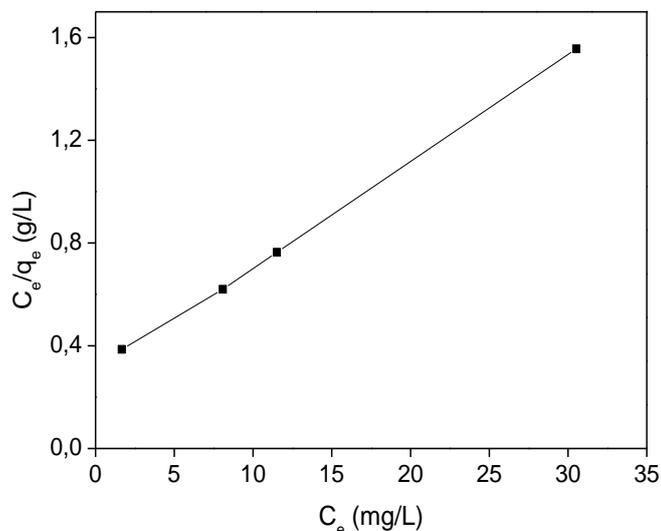


Figure 19. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

(pH= 6; m = 1g; ω = 300trs /min; V= 50 mL et T =20°C)

Tableau 9. Valeurs des constantes du modèle de Langmuir.

q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L				R^2
		20 (mg/L)	60 (mg/L)	80 (mg/L)	100 (mg/L)	
24,462	0,135	0,207	0,075	0,062	0,041	0,9997

Les résultats du tableau 9, montrent que les valeurs de R_L , sont comprises entre 0 et 1, ce qui nous permet de conclure que l'adsorption du bleu de méthylène par le myrte est favorable [27]. Et d'après la valeur du coefficient de corrélation ($R^2 = 0,9997$), l'adsorption de BM sur le myrte obéit au modèle de Langmuir.

II.6.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich sous sa forme logarithmique, équation 4, appliqué aux résultats expérimentaux d'adsorption du bleu de méthylène par le myrte, est représenté sur la figure 20. La courbe obtenue, en portant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ n'est pas linéaire. Par conséquent, l'adsorption de BM par le myrte n'obéit pas au modèle de Freundlich.

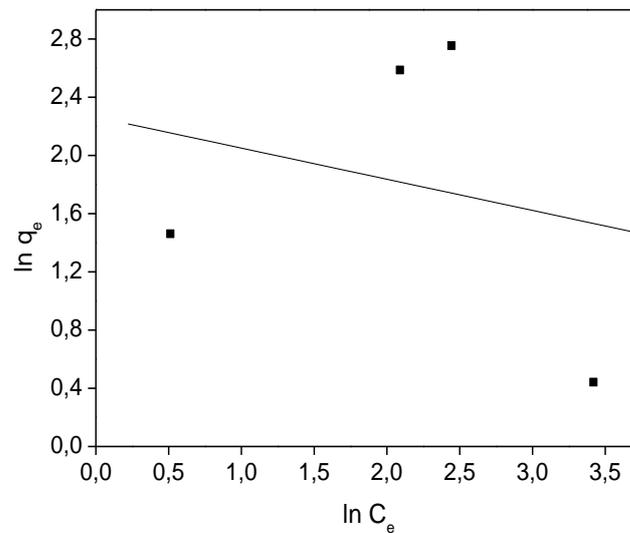


Figure 20. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.
(pH=6 ; m=1g ; ω =300trs/min ; V=50mL et T=20°C)

II.6.3. Modèle de Temkin

L'application du modèle de Temkin sous sa forme linéaire (équation 6), c'est-à-dire en portant q_e en fonction de $\ln C_e$, est représenté sur la figure 21. Nous remarquons que la courbe, est linéaire. Par conséquent, l'adsorption du bleu de méthylène par le myrte obéit au modèle de Temkin.

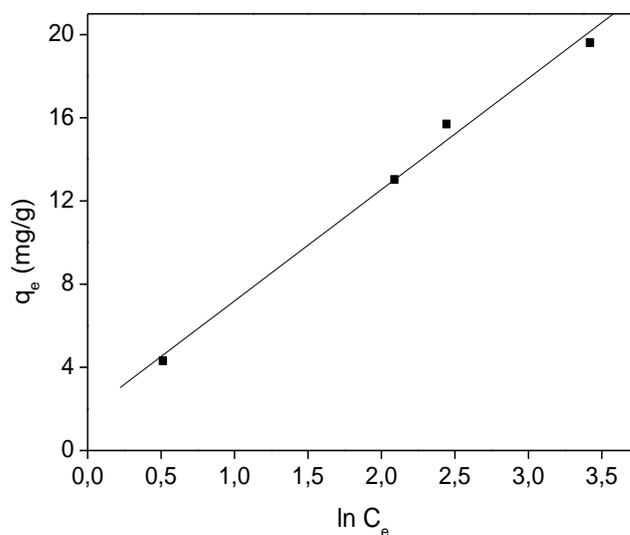


Figure 21. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.

(pH=6 ; m=1g ; $\omega=300$ trs/min ; V=50mL et T=20°C).

Les paramètres du modèle de Temkin, sont rassemblés dans le tableau 10.

Tableau 10. Valeurs des constantes de Temkin.

T (°C)	B (kJ/mol)	A (L/mg)	R ²
20	5,353	1,4105	0,996

Il ressort de ces résultats, que pour l'adsorption de BM, ce sont les modèles de Langmuir et de Freundlich qui sont les mieux adaptés.

II.7. Modèles cinétiques

Pour connaître le mécanisme limitant la cinétique du processus d'adsorption, des corrélations entre les quantités adsorbées et le temps sont établies. Trois modèles dont le premier ordre, le second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire ont été appliqués dans cette étude. L'applicabilité de ces modèles est testée par la construction des formes linéaires pour chacun. Le coefficient de corrélation (R²) des droites de régression a été déterminé afin de vérifier la validité des modèles.

II.7.1. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren)

L'étude a porté sur la variation de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps t . Nos résultats sont représentés sur la figure 22. Les points de ces courbes, ne sont pas linéaires, par conséquent, la cinétique d'adsorption de BM par le myrte, n'est pas de premier ordre.

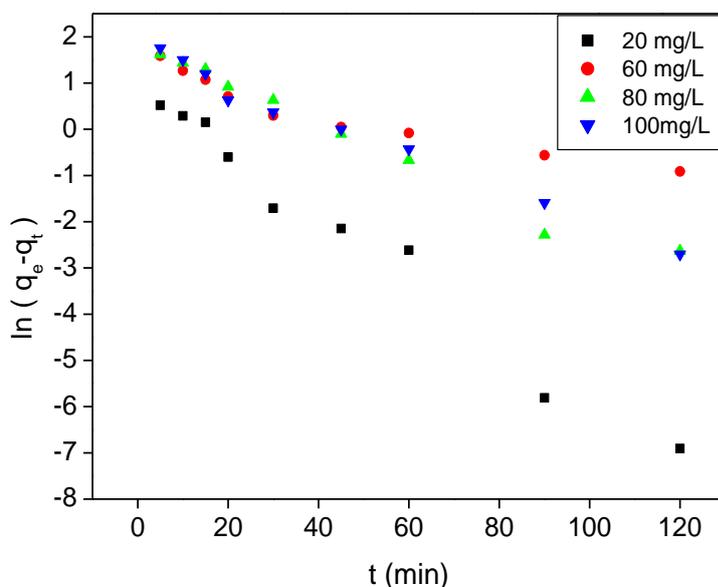


Figure 22. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de premier ordre pour les différentes concentrations en BM.

(pH=6 ; m=1g ; $\omega=300$ trs/min ; V=50mL et T=20°C)

II.7.2. Modèle cinétique de second ordre

L'étude de la cinétique de second ordre a porté sur la variation de t/q_t en fonction du temps. Les résultats obtenus, sont représentés sur la figure 23. Il est à noter que l'ensemble des courbes t/q_t en fonction du temps obtenues, sont des droites. Les pentes de ces dernières ont permis de déduire les constantes de vitesse (K_2) du modèle cinétique de second ordre. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 11.

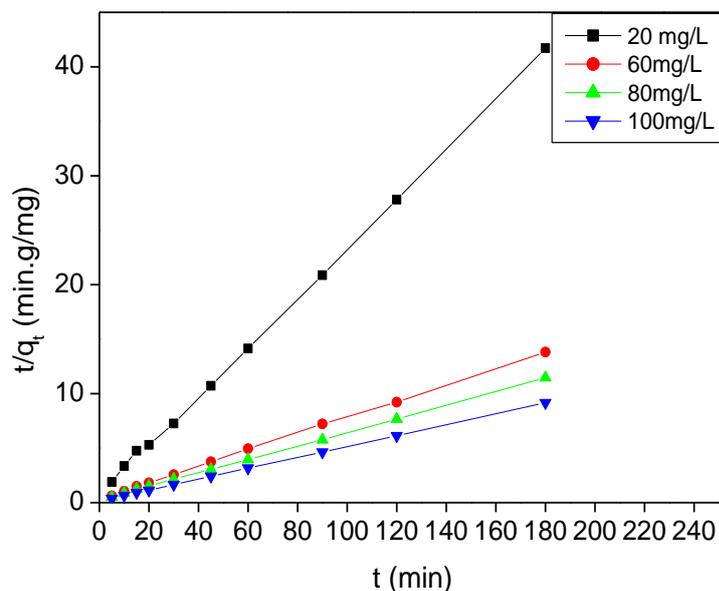


Figure 23. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de second ordre pour les différentes concentrations en BM.

(pH=6 ; m=1g ; $\omega=300$ trs/min ; V=50 mL et T=20°C)

Tableau 11. Constantes de vitesse K_2 et quantités adsorbées à l'équilibre.

C_0 (mg/L)	K_2 (g .mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_e exp (mg/g)	q_e cal (mg/g)	R^2
20	0,0625	4,315	4,440	0,999
60	0,0167	13,030	13,330	0,999
80	0,0153	15,702	16,130	0,999
100	0,0170	19,617	20,000	0,999

Nous remarquons que le modèle de second ordre donne une excellente description de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur le myrte, puisque les coefficients de corrélation sont très proches de 1. De même, les valeurs de q_e exp sont relativement identiques à celles calculées q_e cal.

II.7.3. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

L'application de l'équation établie par Weber et Morris aux résultats expérimentaux ne conduit pas à la représentation de portions de droite en raison de la non linéarité des points

expérimentaux dans les intervalles de temps considérés comme le montre la figure 24. De ce fait, la cinétique n'est pas régie par la diffusion intra-particulaire. Ceci peut être expliqué par l'adsorption des molécules de colorant sur la surface externe de l'adsorbant. Nous concluons que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur le myrte, est régie par le modèle de second ordre.

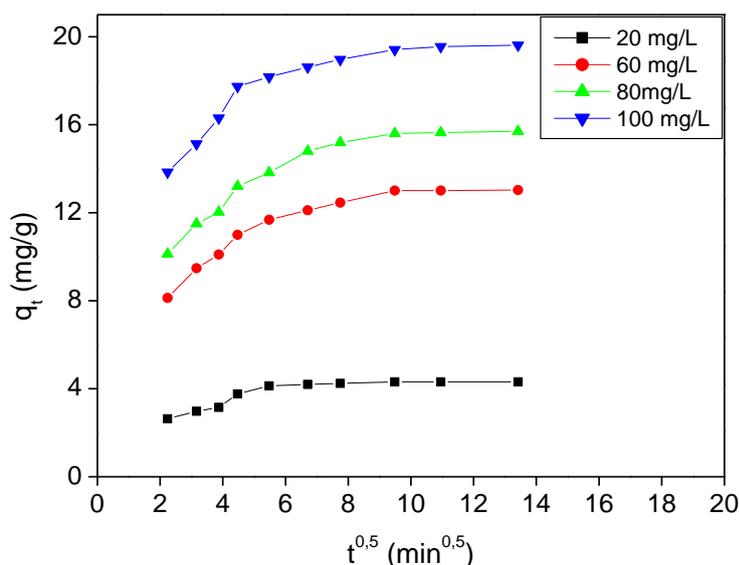


Figure 24. Représentation graphique selon le modèle de diffusion interne pour les différentes Concentrations en BM. **b. BR46 / PB**
(pH=6 ; m=1g ; $\omega=300$ trs/min; V=50mL et T=20°C).

Nous constatons que pour l'adsorbant utilisé (feuilles de myrte), les résultats expérimentaux des essais d'adsorption sont bien représentés par les modèles de Langmuir et Temkin.

Le modèle de Langmuir, suggère que :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- L'adsorption se fait en monocouche.

Conclusion

Conclusion

Notre travail, a porté sur l'adsorption du bleu de méthylène (BM), par des feuilles de myrte, récoltées au niveau de la forêt du village Cheurfa, commune Taourirt Ighil à 42,8 km du chef lieu de la wilaya de Béjaïa.

- L'étude de la caractérisation physico chimique effectuée sur le myrte par différentes méthodes d'analyses a montré que :

- ✓ Les principales fonctions de surface sont : les hydroxyles, alcènes, éther....etc ;
- ✓ les feuilles de myrte ont un pH acide, un volume poreux total important, un taux d'humidité élevé et un faible taux de cendres.

- L'étude de l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption de BM, sur les feuilles de myrte a montré que :

- la vitesse d'adsorption est très rapide au début du processus d'adsorption (environ 20 minutes) et devient de plus en plus lente à l'approche de la saturation ;
- la quantité de colorant adsorbé augmente avec l'accroissement de sa concentration ;
- Le taux d'élimination de BM, augmente avec l'accroissement de la concentration en myrte, en effet, il passe de 43,06 % à 94,46 %, quand la concentration du myrte en suspension passe de 1 à 16 g/L, ensuite il devient constant ;
- l'adsorption de BM, est optimale à pH 6 et décroît aux pH basiques ;
- la variation de la vitesse d'agitation n'a pas d'effet important sur l'adsorption du bleu de méthylène ;
- l'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption de BM, est exothermique et de type physique. A 22 et 30,3°C, le processus est spontané, tandis qu'aux températures, 53,5, 63,8 et 87,3 °C, le processus n'est pas spontané ;
- le traitement des valeurs expérimentales pour les différents modèles cinétiques a donné un coefficient de corrélation hautement significatif pour le modèle de second ordre ;
- L'isotherme d'adsorption de BM, par les feuilles de myrte est de type L, ce qui montre que les molécules de bleu de méthylène, s'adsorbent en position horizontale (plat) ;
- l'application des modèles d'adsorption de Temkin, Freundlich et Langmuir aux

résultats expérimentaux a montré que : l'adsorption du bleu de méthylène sur les feuilles de myrte se rapproche plus des modèles de Langmuir et Temkin, qui donnent les meilleures corrélations avec les résultats expérimentaux avec des valeurs des coefficients de corrélation qui sont toutes proches de 1.

D'une façon globale, l'utilisation de feuilles de myrte comme adsorbant du bleu de méthylène, a donné des résultats satisfaisants. C'est donc un adsorbant prometteur pour la dépollution des eaux chargées en colorants cationiques.

En guise de perspectives, nous proposons l'utilisation de cet adsorbant sur d'autres types de colorants (anioniques et neutres) et de prévoir d'autres traitements capables d'améliorer sa capacité d'adsorption.

Références bibliographiques

- [1] M. Neamtu, I. Siminiceanu, A. Yediler, A. Kettrup, *Dyes and Pigm.* 53 (2002) 93-99.
- [2] A. Pandey, S. Poonam, L. Iyengar, *Int. Biodeterior. Biodegradation.* 59 (2007) 73-84.
- [3] T. Robinson, G. Mc Mullan, R. Marchant, P. Nigam, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 247-255.
- [4] P. Nigam, G. Armour, I.M Banat, D. Singh, R. Marchant, *Bioresour. Technol.* 72 (2000) 219-226.
- [5] Y. Xu, E. Lebrun, *Sci. Technol.* 34 (1999) 2501-2519.
- [6] N. Hamouda, I. Zouari, A. Gannouni, A. Bellagi, Elimination d'un colorant des rejets de l'industrie textile par la technique d'adsorption sur une argile naturelle dans un lit fluidisé, *J. Soc. Chim.* 9 (2007) 29-39
- [7] J. Reungoat, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone, Application au traitement d'effluents aqueux industriels, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2007).
- [8] F. Pagnanelli, S. Mainelli, F. Veglio, L. Toro, Heavy metal removal by olive pomace biosorbent characterisation and equilibrium modeling, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 4709-4717.
- [9] M.A. Farajzadeh, A.B. Monji, Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 197-207.
- [10] T.K. Naiya, P. Chowdhury, A.K. Bhattacharya, S.K. Das, Sawdust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 68-79.
- [11] M. A. Rolando, R. Malherb, Adsorption and diffusion in nanoporous materials, Taylor and Francis Group. CRC Press. (2007).
- [12] C.E Chitour, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, *Physico-chimie des surfaces OPU.* 2 (1992) 462.

- [13] V. Chatain, Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'Arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon (2004).
- [14] I. Martinelli, Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol, urbain vers une approche globale et pluridisciplinaire, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon (1999).
- [15] C. Manole Creangă, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique, Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2007).
- [16] A. Talidi, Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal Rabat, (2006).
- [17] I. I. Salam, T. J. Bandoz, Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2005) 37-312.
- [18] M. Bagane, Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, *Ann. Chim. Sci. Paris.* 25 (2000) 615-625.
- [19] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure and Appl Chem.* 57 (1985) 603.
- [20] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, *Chemosphere.* 58 (2005) 1049-1070.
- [21] P. Ribereau-Gavon, Les composés phénoliques des végétaux, Edition Dunod, Paris (1968).
- [22] C. Cavalier, M. Gibert, L. Vivien P. Lamblin, Détermination des phénols dans les effluents aqueux, *Revue des Sciences de l'Eau.* 3 (1984) 19-28.

- [23] G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa, Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, *Appl. Geochem.* 22 (2007) 249-275.
- [24] F. Rouesac, A. Rouesac, *Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes*, Edition Dunod, Paris (2000).
- [25] F. Rouquerol et coll, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*, Techniques de l'Ingénieur, P1050-1 - P1050-24.
- [26] B.H. Hameed, A. Rahman, Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass materials, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 576-581.
- [27] S. Venkata Mohan, N. Chandrasekhar Rao, J. Karthikeyan, Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. *J. Hazard. Mater.* B90 (2002) 189-204.
- [28] M. Rao et al, Removal of Cr (VI) and Ni (II) from aqueous solutions using bagasse and fly ash, *waste manage.* 22 (2002) 821-830.
- [29] M.O.S.O. Kankou, *Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie- étude en laboratoire du comportement de deux pesticides*, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2004).
- [30] R.E. Treybal, *Mass transfert operation*, Mcgraw-Hill Book Compagny, Third Edition (1981).
- [31] C.E. Chitour, *Physico-Chimie des surfaces*, 2ème Edition OPU (2004) 490.
- [32] O. Ferrandom et al, Contribution à l'étude de la validité de différents modèles utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif, *Revue des Sciences de l'eau.* 8 (1995) 183-200.
- [33] V. Fierro, T. Fernández, A. Celzard, Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH, *Micropor. Mesopor. Mat.* 101 (2007) 419-431.

- [34] Y. S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.* B136 (2006) 681–689.
- [35] A. Safa Özcan, Özer Gök, Adnan Özcan, Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxyquinoline-immobilized bentonite, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 499–509.
- [36] F. Edline, *L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie*, Cebedoc SPRL, Liège (1992).
- [37] S. H. Lin, R. S. Juang, Heavy metal removal from water by sorption using surfactant modified montmorillonite, *J. Hazard. Mater.* B92 (2002) 315-326.
- [38] Y. Önal, C. Akmil. Ba ar, . Sarici. Ozdemir, Investigation kinetics mechanisms of adsorption Malachite Green into activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 194-203.
- [39] DELAVEAU P. *Les Actualités Pharmaceutiques*. Décembre 1994, n° 326.
- [40] FOURNIER P. *Le livre des plantes médicinales et vénéneuses de France*. Encyclopédie Biologique, Ed. Lechevalier, 1948, tome III, p.64.
- [41] MONTASTIER F. *Le Myrte - Myrtus communis L. (Myrtaceae)*. Thèse de doctorat en Pharmacie, 1997, UPS Toulouse III, n° 2018.
- [42] BEZANGER L., BEAUQUESNE L., et al. *Les plantes dans la thérapeutique moderne*. Ed. Maloine, 1986, p. 297.
- [43] BEZANGER L., BEAUQUESNE L., et al. *Plantes médicinales des Régions Tempérées*. Ed. Maloine, 1990, p. 191.
- [44] VAN HELLEMONT J. *Compendium de phytothérapie*. Ed. Service scientifique de l'APB, 1986, p.260.

- [45] CORNILLOT P., ANTOINE P., BALANSARD G., et al. Encyclopédie des Médecines Naturelles. Editions Techniques, 1991, Section C1 p.17.
- [46] VIGNEAU C. Plantes médicinales, Thérapeutique, Toxicité. Ed. Masson, 1985, p.150,
- [47] GAUTHIER R., AGOUMI A., GOURAI M. Activité d'extraits de *Myrtus communis* contre *Pediculus humanus capitis*. Plantes médicinales et phytothérapie, 1989, tome XXIII, n°2, p.95.
- [48] M. Iqbal, Textile dyes, Ministry of Science & Technology, Applied Chemistry (2008).
- [49] L. Howard. Needles, Textile fibers, dyes, finishes, and processes, Noyes publication New Jersey, USA (1986).
- [50] Z. Elodie, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé Electrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des Colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France (2004).
- [51] U. Pagga, D. Brown, Supported Zinc Oxide Photocatalyst for Decolorization and Mineralization of Orange G Dye Wastewater under UV365 Irradiation Chemosphere. 15 (4) (1986) 479-491.
- [52] P. Velmurugan, V. Rathina kumar, G. Dhinakaran, Dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent, Int. J. Environ. Sci. 1 (2011) 1492- 1503. 134
- [53] F. Yuzhu, T. Viraraghavan, Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. Bioresour. Technol. 79 (2001) 251-262.
- [54] S.E. Manahan, Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A, CRC Press (1994).
- [55] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, JSDC. 114 (1998) 38-41.
- [56] P. Cooper, Color in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 1995.
- [57] R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges, Th : Chim, Virginia polytechnic Institute and state University, (1992) 193.

- [58] M.A. Brown, S.C. Devito, Critical review in Environ. Sc. Techn. 12(3) (1993) 405-404
- [59] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green, Mutation research (506/507). (2002) 55-63.
- [60] Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999).
- [61] Santé Canada, Sous Produits de Chloration et de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD, Novembre (1999).
- [62] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. Maladies chroniques au Canada. 19(3) (1998) 103-115.
- [63] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission; 1 (2000).
- [64] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, Dyes. Pigm. 54 (2002) 67-78.
- [65] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique, Edition Masson (1997).
- [66] J.M. Martin, A. Artola, M. D. Balaguer, M. Rigola, Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions, Chem. Eng. J. 94 (2003) 231-239. On (1997).
- [67] N.Barka, Elimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr, Maroc (2008).

Résumé

Les colorants, présents dans les rejets de l'industrie textile représentent un véritable danger pour l'homme et son environnement, en raison de leur faible biodégradabilité et de leur toxicité. Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant (le bleu de méthylène) par des feuilles de myrte. Nos échantillons ont été récoltés au niveau de la forêt du village Cheurfa, commune Taourirt Ighil à 42,8 km du chef lieu de la wilaya de Béjaïa. L'étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles de myrte, a montré que les conditions favorables pour l'obtention d'un taux d'élimination maximal sont : concentration de la suspension en myrte $R = 16\text{g/L}$; pH de la solution de colorant égal à 6 ; vitesse d'agitation = 300trs/min et la température du milieu réactionnel 20°C . La modélisation des valeurs expérimentales par les différents modèles cinétiques a montré que la cinétique d'adsorption est régie par le modèle de second ordre. Les résultats obtenus ont révélé une bonne corrélation entre les points expérimentaux et les valeurs prédites par les modèles de Langmuir et Temkin. La valeur de H calculée est négative et inférieure à 50 kJ/mol , ce qui signifie que l'adsorption est exothermique et de nature physique.

Mots-clés : Adsorption, le myrte, colorant

Abstract

Dyes in the textile industry are a real danger to humans and their environment because of their low biodegradability and toxicity. In our study, we were interested in the removal of a dye (methylene blue) by leaves of myrtle. Our samples were collected at the Cheurfa village forest, Taourirt Ighil commune, 42.8 km from the capital of the wilaya of Béjaïa. The study of the influence of some parameters on the capacity of adsorption of methylene blue by myrtle leaves, showed that the favorable conditions for obtaining a maximum elimination rate are: concentration of the suspension In myrtle $R = 16\text{ g / L}$; PH of the dye solution equal to 6; Stirring speed = 300trs / min and the temperature of the reaction medium 20°C . The modeling of the experimental values by the different kinetic models showed that the adsorption kinetics is governed by the second-order model. The results obtained revealed a good correlation between the experimental points and the values predicted by the Langmuir and Temkin models. The value of H calculated is negative and less than 50 kJ / mol , which means that the adsorption is exothermic and of a physical nature.

Keywords: Adsorption, myrtle, dye.