

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

Doctorat 3^{ème} cycle

Domaine : Sciences et Technologie

OPTION : Génie chimique

Par

M^{lle} : BENHOURIA Assia

Thème

Synthèses des composites smectites /biopolymères comme adsorbants des
Micropolluants : Caractérisation et Modélisation

Soutenu le :

devant la commission d'examen :

Mr S.NACEF

Pr, U. Sétif-1

Président :

Mr M.BOUTAHALA

Pr. U. Sétif-1

Rapporteur

Mme H.ZAGHOANE BOUDIAF

MCA. U. Sétif-1

Co Rapporteur

Mr A-H.MENIAI

Pr. U. Constantine

Examineur 1 :

Mr M.BENCHEIKH LEHOCINE

Pr. U. Constantine

Examineur 2 :

Mr L.ZERROUAL

Pr. U. Sétif-1

Examineur 3 :

Remercîments

Le présent travail a été effectué au sein de l'Equipe de génie chimique, catalyse et environnement, Laboratoire de génie des procédés chimiques (LGPC) à la Faculté de technologie de l'Université Ferhat Abbas-Sétif 1 d'Algérie et Thermodynamic lab à la Faculté des technologie de l'Université Sains Malaysia en Malaisie. Je tiens à remercier tous les membres de cette équipe pour l'intérêt qu'ils ont manifesté au cours de la réalisation de ce travail.

*Je remercie chaleureusement, Professeur **Mokhtar Boutahala** directeur de thèse en Algérie et Professeur **B.H.Hameed** directeur de thèse en Malaisie, Mme **Hassina Zaghouane-Boudiaf** qui a assuré la co-direction de ce travail et qui m'a accompagné dans mes débuts de recherche. Je remercie également pour ses conseils qui m'ont été d'un grand soutien pour mener à bien ce travail et **Dr.Md Azharul Islam** de l'université Khulna du Bangladesh qui m'a accompagné dans mes débuts de recherche en Malaisie, sans qui, je ne serais pas là aujourd'hui. Il a su me faire découvrir le plaisir et la patience nécessaire dans la recherche. Il a été présent dans mes débuts incertains, dans les moments de découragements où le doute s'installe. Il a su gérer mon stress sans jamais me faire part du sien.*

Mes vifs remerciements vont à Mr le Professeur S.Nacef, du département de génie des procédés, à Monsieur le professeur L.Zerroual, et à Monsieur le professeur A-H.Meniai et le professeur M.Bencheikh Lehocine, de la Faculté des Sciences de Constantine, pour avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail. Je pense aux membres de l'équipe de LGPC et Thermodynamic Lab avec qui j'ai passé des moments agréables.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَجَعَلْنَا مِنَ الْمَاءِ كُلَّ شَيْءٍ حَيٍّ

صدق الله العظيم

A mon père

A ma mère

A mes frères et sœurs

A mes beaux frères

A mon fiancé

A tous ceux qui me sont chers

Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique.....	7
1.1. Généralités.....	7
1.1.1. Introduction à la pollution de l'eau	7
1.1.2. Procédés de dépollution	8
1.1.3. L'adsorption	8
1.2. Les argiles	9
1.2.1. Généralités sur les argiles	9
1.2.2. Classification des argiles.....	10
1.2.3. La Montmorillonite	10
1.2.4. Applications au traitement des eaux	11
1.3. Le charbon actif.....	12
1.4. Les biopolymères	13
1.4.1. Les polysaccharides	14
1.4.1.1. L'alginate	14
1.4.1.1.1. Présentation de l'alginate.....	14
1.4.1.1.2. Structure chimique.....	14
1.4.1.1.3. Propriétés physico-chimiques.....	15
1.4.1.2. Les composites à base d'alginate	18
1.4.1.2.1. Généralités	18
1.4.1.2.2. Méthode d'encapsulation des billes d'alginate.....	18
1.4.1.2.3. Exemple des matériaux encapsulés par l'alginate et domaines d'application	19
1.4.1.2.4. L'adsorption sur les composites à base d'alginate	20
1.4.1.3. Le chitosane.....	22
1.4.1.3.1. Présentation du chitosane	22
1.4.1.3.2. Structure chimique.....	23
1.4.1.3.3. Propriétés physico-chimiques.....	24
1.4.1.4. Les composites à base du chitosane	25

1.4.1.4.1. Généralités	25
1.4.1.4.2. Méthode d'encapsulation.....	25
1.4.1.4.3. La modification chimique du chitosane.....	26
1.4.1.4.4. Exemple des matériaux encapsulés par le chitosane et domaines d'application	27
1.4.1.4.5. L'adsorption sur les composites à base de chitosane.....	28
Chapitre 2: Matériels et méthodes.....	36
2.1. Matériaux utilisés	36
2.1.1. La bentonite	36
2.1.2. Le charbon actif	37
2.1.3. L'alginate de sodium.....	37
2.1.4. Le Chitosane	38
2.2. Synthèse des matériaux adsorbants	39
2.2.1. Synthèse des billes d'alginate	39
2.2.2. Synthèse des composites.....	41
2.2.3. Synthèse des billes de chitosane	43
2.3. Les polluants	45
2.4. Techniques de caractérisation des matériaux	46
2.4.1. Détermination du point isoélectrique	46
2.4.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)	46
2.4.3. La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersive en énergie (EDX).....	46
2.4.4. Mesures texturales	47
2.4.4.1. La théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET).....	47
2.4.4.4. <i>Distribution en taille des pores (méthode de Barrett, Joyner et Halenda (méthode BJH))</i>	49
2.5. Spectrophotométrie UV-visible.....	51
2.5.1. Principe	51
2.5.2. Conditions expérimentales	51
2.6. Etude d'adsorption	52
2.6.1. L'adsorption discontinue	52
2.6.1.1. Cinétique d'adsorption	52
2.6.1.2. Isotherme d'adsorption	53

2.6.1.3.	Calcul des quantités adsorbées	53
2.6.1.4.	Les modèles cinétiques	54
2.6.1.5.	Les modèle de l'isotherme d'adsorption à l'équilibre	56
2.6.2.	L'adsorption en lit fixe	57
2.6.2.1.	Protocole d'adsorption dynamique en lit fixe.....	57
2.6.2.2.	Analyse des donnés de la colonne du lit fixe.....	58
2.6.2.3.	Les modèles d'adsorption.....	60
Chapitre 3 : Étude de l'élimination du bleu de méthylène par les billes d'alginate et leurs matériaux précurseurs		63
3.1	Caractérisations physico-chimiques des adsorbants	63
3.1.1	Analyse par IR	63
3.1.1.1	Alginate, bentonite et le composite Alginate-bentonite	63
3.1.2	Analyse par MEB et EDX.....	66
3.1.3	Mesures texturales	74
3.1.4	Points isoélectriques.....	77
3.2	Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants.....	78
3.2.1	Influence du pH	78
3.2.2	Effet de la concentration initiale, du temps de contact et de la température	81
3.2.2.1.	Bentonite	81
3.2.2.2.	Charbon actif.....	83
3.2.3	Modélisation des cinétiques d'adsorption	93
3.2.3.1.	Modèles de réaction de surface	93
3.2.3.2.	Mécanisme d'adsorption.....	94
3.3	Etude des isothermes d'adsorption.....	104
3.3.1.	Modélisation des isothermes d'adsorption	108
3.4	Analyse par IR du mécanisme.....	110
3.5	Influence de la température	111
3.5.1	Paramètres thermodynamiques	111
3.5.2	Calcul de l'énergie d'activation	113
3.6	Régénération (cas du composite bentonite-charbon actif-alginate).....	115

Chapitre 4: Étude de l'élimination du bleu de méthylène et l'acide bleu 29 par les billes composite de chitosane-bentonite : étude en batch et en lit fixe	120
Introduction	120
4.1. Le Choix du meilleur adsorbant	120
4.2. Caractérisation des adsorbants	123
4.2.1 Analyse par IR	123
4.2.2 Analyse par MEB et EDX.....	125
4.2.3 Analyse texturale	128
4.3. L'étude de l'adsorption en batch	130
4.3.1 Influence du pH.....	130
4.3.2 Cinétique d'adsorption.....	132
4.3.2.1 Comportement cinétique	132
4.3.2.2 Modélisation de la cinétique.....	139
4.3.3 Isothermes d'équilibre d'adsorption	146
4.3.4 Influence de la température.....	149
4.3.4.1 Paramètres thermodynamiques	149
4.3.5 Analyse du mécanisme	151
4.3.6 Influence de la force ionique.....	151
4.3.7 Régénération	154
4.4. Etude de l'adsorption des colorants sur le composite bentonite-chitosane en lit fixe.	155
4.4.1 Introduction.....	155
4.4.2 Influence des variables opératoires	155
4.4.2.1 L'effet de la concentration initiale.....	155
4.4.2.2 L'effet du débit	157
4.4.2.3 L'effet de la hauteur du lit	158
4.4.2.4 L'effet de la température	159
4.4.3 Modélisation des courbes de percée.....	160
Conclusion générale	171

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1. 1 Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une montmorillonite.....	11
Figure 1. 2. Structure du charbon actif.....	13
Figure 1. 3 Structure et composition de l'alginate : (a) monomères d'acides uroniques, (b) conformation des chaînes et (c) distribution des blocs.....	15
Figure 1. 4 Gélification ionotropique de l'alginate. Modèle "egg-box".....	17
Figure 1. 5 Structures chimiques de la chitine (a) et du chitosane (b).....	23
Figure 1. 6. Structure possible formée lors de la réticulation du chitosane en utilisant l'épichlorhydrine.....	27
Figure 2. 1 Montage expérimental pour la synthèse des billes d'alginate.....	40
Figure 2. 2 les billes d'alginate de calcium avant et après séchage.....	41
Figure 2. 3 Les billes bentonite-alginate de calcium avant et après séchage.....	41
Figure 2. 4 Les billes charbon actif-alginate de calcium avant et après séchage.....	42
Figure 2. 5 Les billes bentonite- charbon actif-alginate de calcium avant et après séchage....	43
Figure 2. 6 Système de séchage des billes de chitosane.....	44
Figure 2. 7 Les billes de bentonite-chitosane avant et après séchage.....	44
Figure 2. 8 Photographie d'agitateur thermostaté.....	53
Figure 2. 9. Le protocole utilisé dans l'adsorption dynamique en lit fixe.....	58
Figure 3.1. Les Spectres infrarouge des différents composites d'alginate et leurs matériaux précurseurs.....	65
Figure 3. 2. La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersive en énergie (EDX) de la bentonite.....	68
Figure 3. 3. La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersive en énergie (EDX) de l'alginate.....	69
Figure 3. 4. La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersive en énergie (EDX) de bentonite-alginate.....	70
Figure 3. 5. La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersive en énergie (EDX) du charbon actif.....	71
Figure 3. 6. La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersive en énergie (EDX) du charbon actif-alginate.....	72
Figure 3. 7. La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersive en énergie (EDX) du charbon actif-alginate.....	72
Figure 3. 8. Les isothermes d'adsorption désorption des adsorbants.....	75
Figure 3. 9. Distribution en taille des pores des adsorbants.....	76
Figure 3.10. Graphes montrant les points isoélectriques des adsorbants.....	77
Figure 3. 11 Effet du pH sur l'élimination du BM sur les différents adsorbants.....	80
Figure 3. 12. La cinétique d'adsorption du BM sur la bentonite à 30,40 et 50°C.....	82
Figure 3. 13. La cinétique d'adsorption du BM sur le charbon actif à 30,40 et 50°C.....	84
Figure 3. 14. La cinétique d'adsorption du BM sur les billes d'alginate à 30,40 et 50°C.....	86
Figure 3. 15. La cinétique d'adsorption du BM sur le composite bentonite-alginate à 30,40 et 50°C (m =0.2g ; pH=6 ; V=200 mL ; Vit=130 tr/min).....	88

Figure 3. 16. La cinétique d'adsorption du BM sur le composite charbon actif-alginate à 30,40 et 50°C (m =0.2g ; pH=6 ; V=200 mL ; Vit=130 tr/min)	90
Figure 3. 17. La cinétique d'adsorption du BM sur le composite bentonite-charbon actif-alginate à 30,40 et 50°C (m =0.2g ; pH=6 ; V=200 mL ; Vit=130 tr/min)	92
Figure 3. 18. Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption de: la diffusion intraparticulaire , la diffusion dans le film et la diffusion dans le pore du composite bentonite-charbon actif-alginate.....	103
Figure 3. 19. Représentation graphique des isothermes de l'adsorption du BM sur les adsorbants (m=0.2g ; V=200 mL ; Vit=130 tr/min).....	106
Figure 3. 20. Représentation graphique des isothermes de l'adsorption du BM sur les adsorbants composites (m=0.2g ; V=200 mL ; Vit=130 tr/min).....	107
Figure 3. 21. Spectres IR avant et après adsorption du BM.....	110
Figure 3. 22. La détermination de ΔS_{ads} et ΔH_{ads}	112
Figure 3. 23. Histogramme de la regeneration du composite.....	115
Figure 4. 1. R% du BM et de AB 29 sur les différents composites.	122
Figure 4. 2. L'effet de la dose de l'adsorbant bentonite-chitosane sur le pourcentage d'élimination.	122
Figure 4. 3. les Spectres infrarouge de a) bentonite, b) chitosane et c)bentonite-chitosane. .	124
Figure 4. 4. Photos par MEB et analyse par EDX du chitosane	126
Figure 4. 5. Photos par MEB et analyse par EDX du chitosane-bentonite	127
Figure 4. 6. L'isotherme d'adsorption désorption de N ₂ sur la bentonite et les composites bentonite-chitosane et bentonite-alginate.....	129
Figure 4. 7. Distribution en taille des pores du composite bentonite-chitosane.....	130
Figure 4. 8. L'effet du pH du BM et AB29 sur la bentonite-chitosane.....	132
Figure 4. 9. L'effet de la concentration initiale et du temps de contact de l'adsorption du BM sur le composite bentonite-chitosane	134
Figure 4. 10 L'effet de la concentration initiale et du temps de contact de l'adsorption de l'AB29 sur le composite bentonite-chitosane	136
Figure 4. 11 L'effet de la concentration initiale et du temps de contact de l'adsorption du AB 29 sur le chitosane	138
Figure 4. 12. Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du : modèle de la diffusion intraparticulaire à 30°C.	144
Figure 4. 13 isothermes de l'adsorption du BM sur le bentonite et le composite bentonite-chitosane (m=0.3g ; V=200 mL ; Vit=130 tr/min).....	147
Figure 4. 14. isothermes de l'adsorption de AB29 sur le chitosane et le composite bentonite-chitosane (m=0.3g ; V=200 mL ; Vit=130 tr/min).....	147
Figure 4. 15. La détermination de ΔS_{ads} et ΔH_{ads}	150
Figure 4. 16. Les Spectres infrarouge du composite bentonite-chitosane après adsorption de BM et AB 29	151
Figure 4. 17 L'effet de la force ionique sur la bentonite-BM, chitosane-AB29, bentonite-chitosane –AB29 et BM.	153
Figure 4. 18. les résultats de la régénération pour l'adsorption du BM et AB 29 par la bentonite-chitosane.....	154

Figure 4. 19. Influence de la concentration sur les courbes de percée de l'adsorption du BM et de AB29 sur le composite bentonite chitosane	156
Figure 4. 20. Influence du débit d'alimentation sur les courbes de percée de l'adsorption du BM et de AB29 sur le composite bentonite chitosane	157
Figure 4. 21. Influence de la hauteur du lit sur les courbes de percée de l'adsorption du BM et de AB29 sur le composite bentonite chitosane	158
Figure 4. 22 : Influence de la température sur les courbes de percée de l'adsorption du BM et de AB29 sur le composite bentonite chitosane	159
Figure 4. 23. Le modèle linéaire et non linéaire de Thomas pour l'adsorption du BM sur le composite bentonite-chitosane.	162
Figure 4. 24. Le modèle linéaire et non linéaire de Thomas pour l'adsorption de l'AB 29 sur le composite bentonite-chitosane	163
Figure 4. 25. Le modèle linéaire et non linéaire du Yoon Nelson pour l'adsorption du BM sur le composite bentonite-chitosane	165
Figure 4. 26. Le modèle linéaire et non linéaire de Yoon Nelson pour l'adsorption de l'AB 29 sur le composite bentonite-chitosane	166

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1. 1. Quelques exemples d'applications de la bentonite et du charbon actif pour l'adsorption des polluants	12
<u>Tableau 2. 1. Les oxydes métalliques</u>	36
<u>Tableau 2. 2. Eléments traces en ppm.</u>	36
<u>Tableau 2. 3. Caractérisations physico-chimiques des colorants utilisés.</u>	45
Tableau 3. 1. Analyse par EDX des adsorbants.	67
Tableau 3. 2. Propriétés texturales des adsorbants.	76
Tableau 3.3. Les points isoélectriques des matériaux étudiés	78
Tableau 3. 4. Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur la bentonite	96
Tableau 3. 5. Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur le charbon actif.....	97
Tableau 3. 6. Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur l'alginate (m = 0.2 g, V = 200 mL, Vitag=130 tr)	98
Tableau 3. 7. Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur le composite bentonite-alginate (m = 0.2 g, V = 200 mL, Vitag=130 tr)	99
Tableau 3. 8. Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur le charbon actif-alginate (m = 0.2 g, V = 200 mL, Vitag=130 tr)	100
Tableau 3. 9. Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur le composite bentonite-charbon actif-alginate (m = 0.2 g, V = 200 mL, Vitag=130 tr).....	101
Tableau 3. 10. Résultats de la diffusion intra-particule et des coefficients de diffusion à....	102
Tableau 3. 11 : Les résultats de la modélisation des isothermes	109
Tableau 3. 12. Capacités d'adsorption des matériaux 30°C.....	110
Tableau 3. 13. les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 relatifs à l'adsorption du bleu du méthylène sur les adsorbants.	114
Tableaux 4. 1. R% du BM et de AB 29 sur les différents composites.	121
Tableaux 4. 2. Attributions des modes de vibration de valence et d'élongation des billes du composite bentonite-chitosane et leurs matériaux précurseurs.	124
Tableaux 4. 3. Analyse EDX des matériaux.	125
Tableaux 4. 4. Propriétés texturales du composite bentonite-chitosane.	130
Tableaux 4. 5 Modèles cinétiques et paramètres d'adsorption d'AB 29 sur le chitosane.....	140
Tableaux 4. 6. Modèles cinétiques et paramètres d'adsorption de BM sur le composite	141
Tableaux 4. 7. Modèles cinétiques et paramètres d'adsorption d'AB29 sur le composite. ...	142
Tableaux 4. 8. Résultats de la diffusion intraparticule et des coefficients de diffusion à différentes concentration de l'adsorption du BM et de AB29 à 30°C	145
Tableaux 4. 9 les résultats de la modélisation des isothermes	149
Tableaux 4. 10 les paramètres thermodynamiques ΔH_0 , ΔS_0 et ΔG_0 relatifs à l'adsorption du bleu de méthylène et l'acide bleu 29 sur les adsorbant.....	150
Tableaux 4. 11 le pourcentage d'élimination de BM et AB29 en fonction de la concentration des sels inorganiques	152
Tableaux 4. 12 . Parametres de l'adsorption en lit fixe de BM et AB 29 par le composite bentonite-chitosane.....	160
Tableaux 4. 13. Valeurs des paramètres de modèle du Thomas.	164
Tableaux 4. 14. Valeurs des paramètres de modèle du Yoon et Nelson	167

Introduction générale

Introduction générale

Les colorants sont généralement utilisés dans diverses industries, telles que l'industrie du textile, du papier, d'alimentation, des cosmétiques, des produits pharmaceutiques et bien d'autres. Les effluents de ces industries contiennent souvent des colorants, qui sont difficiles à éliminer par les processus conventionnels. Certains de ces colorants les plus utilisés et leurs métabolites sont cancérigènes et provoquent un grand risque à toutes les formes de vie. Ces composés, non traités, peuvent rester dans l'eau pour longtemps. Pour ces raisons, des effluents colorés posent un problème sérieux pour l'environnement et ainsi, les processus de traitement nécessaires doivent être développés[1]. Plusieurs méthodes pour le traitement d'eaux usées comme la coagulation [2], la digestion aérobie ou anaérobie [3], le processus d'oxydation avancé [4], l'adsorption [5, 6] et d'autres ont été efficacement appliquées pour l'élimination des différents colorants des solutions aqueuses. Toutes ces méthodes ont des avantages et des inconvénients de point de vue de leur efficacité, de leur coût et de leur impact sur l'environnement [7]. L'adsorption a été considérée comme la technique la plus largement utilisée pour l'élimination des micropolluants organiques et inorganiques toxiques des eaux usées à cause de sa performance et de sa facilité de mise en œuvre [8, 9].

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux et des effluents pollués à cause de sa surface spécifique élevée et de sa réactivité de surface [10]. Les charbons actifs sont des matériaux à base de carbone produits à partir de matières premières végétales ou minérales par activation chimique ou physique [11].

Les minéraux argileux ont été aussi utilisés comme de très bons adsorbants à cause de leurs propriétés de texture, de leur abondance et de leur faible coût [12, 13]. Les travaux effectués au laboratoire de génie des procédés chimiques (LGPC) ont montré l'efficacité de ces minéraux dans l'élimination des micropolluants [14-17]. La bentonite algérienne a été largement utilisée dans la catalyse[18], dans l'adsorption des colorants [19], des chlorophénols [15], des herbicides [20] et des métaux. Mais d'une façon générale, les argiles ne sont pas très efficaces dans l'élimination des polluants par rapport au charbon à cause de leurs propriétés texturales faibles. De plus la récupération des particules d'argiles est très difficile après adsorption. Ceci limite leur utilisation dans le traitement de l'eau. En outre, les

minéraux argileux sont des matériaux hydrophiles et par conséquent ont une affinité faible pour les polluants organiques.

Les alginates sont des polysaccharides naturels qui sont produites par des algues brunes et, elles représentent de 10 à 45 % massique de matière sèche [21]. Leur biodisponibilité élevée et leur procédé d'extraction facile expliquent leur faible coût. Les alginates sont largement utilisés dans différentes applications en raison de leurs propriétés polyvalentes pouvant être contrôlées selon différents stimuli (concentration, température, pH, etc.). En solution aqueuse, les alginates sont généralement employées comme agents épaississants pour augmenter la viscosité du milieu [22]. En présence de cations (d'habitude divalent ou trivalent), ils peuvent produire un hydrogel selon un mécanisme de complexation. La transformation est connue sous la désignation "ionotropique gélification". Etant donné son biocompatibilité, le Ca^{2+} est le plus utilisé et étudié comme agent gélifiant [23]. L'alginate de calcium a été largement utilisée dans l'encapsulation du charbon activé [24], des nanotubes de carbone [25], des nanoparticules de titane [26] et des nanoparticules magnétiques [27] afin de produire différents adsorbants pour l'élimination des colorants, des pigments et des métaux des solutions aqueuses.

Le chitosane est un biopolymère obtenu à partir de la chitine. La chitine est extrait commercialement des carapaces de crustacés (et plus partiellement des crevettes) par une série de traitement acido-basique [28]. Le chitosane a trouvé beaucoup d'applications dans différents domaines tels que les cosmétiques, le papier, le textile et l'industrie de l'alimentation, la médecine, l'agriculture, la photographie, les séparations en chromatographique et le traitement de l'eau, etc. Son utilisation dans les différents domaines est due à ses propriétés telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la présence des groupes fonctionnels, sa toxicité faible, son poids moléculaire élevé, une taille de particule, une densité, la flexibilité de ses chaînes et une viscosité etc [29]. Spécialement, ses caractéristiques attrayantes dans l'adsorption sont dues à la présence des groupes hydroxyles (OH), des amines (NH_2), parmi d'autres. Les différentes formes des adsorbants de composite de chitosane ont été préparées en vue de l'amélioration de la capacité d'adsorption. Ces adsorbants composites sont de type : chitosane magnétique [30, 31], chitosane-charbon actif [32], chitosane-argile [33, 34], chitosane alcool polyvinylique [35] et bien d'autres.

Les caractéristiques individuelles du charbon actif, de la bentonite, de l'alginate et du chitosane envers l'adsorption ne sont pas souvent efficaces; ainsi, l'idée est de combiner ces

matériaux entre eux pour faire un adsorbant composite efficace pour l'élimination des colorants et d'autre part minimiser les inconvénients inhérents à chaque composé individuel.

Donc, l'objectif de ce travail est comme suit :

La préparation d'une variété de composites sous forme de billes et testés ces matériaux dans l'élimination de deux colorants cationique et anionique. Ces études ont été réalisées dans deux réacteurs en batch et en lit fixe.

Donc notre travail se présente en deux parties. Dans la partie I, sera présentée une mise au point bibliographique regroupant une définition sur les argiles, le charbon actif, les biopolymères, les composites et l'interaction des micropolluants sur ces matériaux.

Dans la partie deux (partie expérimentale), elle regroupe les résultats et discussions concernant les caractérisations des matériaux par les méthodes physicochimiques et par adsorption. Cette partie est divisée en deux chapitres. Le chapitre 03 traite de l'élimination du bleu de méthylène sur les composites mixtes et les matériaux précurseurs. Le chapitre 04 présente les études de l'élimination de deux colorants sur le composite bentonite chitosane en système batch et en lit fixe.

Enfin, une conclusion générale sera présentée. Elle résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail de thèse.

Références bibliographiques

- [1] J.M. Gómez, J. Galán, A. Rodríguez, G.M. Walker, Dye adsorption onto mesoporous materials: pH influence, kinetics and equilibrium in buffered and saline media, *Journal of Environmental Management* 146 (2014) 355-361.
- [2] Y.-Y. Lau, Y.-S. Wong, T.-T. Teng, N. Morad, M. Rafatullah, S.-A. Ong, Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil, *Chemical Engineering Journal* 246 (2014) 383-390.
- [3] B. Kokabian, B. Bonakdarpour, S. Fazel, The effect of salt on the performance and characteristics of a combined anaerobic-aerobic biological process for the treatment of synthetic wastewaters containing Reactive Black 5, *Chemical Engineering Journal* 221 (2013) 363-372.
- [4] V.A. Sakkas, M.A. Islam, C. Stalikas, T.A. Albanis, Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation, *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 33-44.
- [5] M.E. Fernandez, G.V. Nunell, P.R. Bonelli, A.L. Cukierman, Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes, *Industrial Crops and Products* 62 (2014) 437-445.
- [6] N.K. Rotte, S. Yerramala, J. Boniface, V.V.S.S. Srikanth, Equilibrium and kinetics of Safranin O dye adsorption on MgO decked multi-layered graphene, *Chemical Engineering Journal* 258 (2014) 412-419.
- [7] P. Luo, Y. Zhao, B. Zhang, J. Liu, Y. Yang, J. Liu, Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes, *Water Research* 44 (2010) 1489-1497.
- [8] C. Zhou, Q. Wu, T. Lei, I.I. Negulescu, Adsorption kinetic and equilibrium studies for methylene blue dye by partially hydrolyzed polyacrylamide/cellulose nanocrystal nanocomposite hydrogels, *Chemical Engineering Journal* 251 (2014) 17-24.
- [9] L. Obeid, N. El Kolli, N. Dali, D. Talbot, S. Abramson, M. Welschbillig, V. Cabuil, A. Bée, Adsorption of a cationic surfactant by a magsorbent based on magnetic alginate beads, *Journal of Colloid and Interface Science* 432 (2014) 182-189.
- [10] A.F. Hassan, A.M. Abdel-Mohsen, M.M.G. Fouda, Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption, *Carbohydrate Polymers* 102 (2014) 192-198.
- [11] V.O. Njoku, K.Y. Foo, M. Asif, B.H. Hameed, Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption, *Chemical Engineering Journal* 250 (2014) 198-204.
- [12] E. Errais, J. Duplay, F. Darragi, I. M'Rabet, A. Aubert, F. Huber, G. Morvan, Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters, *Desalination* 275 (2011) 74-81.
- [13] E. Errais, J. Duplay, M. Elhabiri, M. Khodja, R. Ocampo, R. Baltenweck-Guyot, F. Darragi, Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 403 (2012) 69-78.
- [14] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, Preparation and characterization of organo-montmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution, *Advanced Powder Technology* 22 (2011) 735-740.
- [15] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, Adsorption of 2,4,5-trichlorophenol by organo-montmorillonites from aqueous solutions: Kinetics and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal* 170 (2011) 120-126.

- [16] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, Kinetic analysis of 2,4,5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution, *International Journal of Mineral Processing* 100 (2011) 72-78.
- [17] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, S. Sahnoun, C. Tiar, F. Gomri, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2,4,5-trichlorophenol, *Applied Clay Science* 90 (2014) 81-87.
- [18] L.S. Belaroui, J.M.M. Millet, A. Bengueddach, Characterization of lalithe, a new bentonite-type Algerian clay, for intercalation and catalysts preparation, *Catalysis Today* 89 (2004) 279-286.
- [19] Z. Bouberka, S. Kacha, M. Kameche, S. Elmaleh, Z. Derriche, Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays, *Journal of Hazardous Materials* 119 (2005) 117-124.
- [20] D. Ait Sidhoum, M.M. Socías-Viciana, M.D. Ureña-Amate, A. Dourdour, E. González-Pradas, N. Debbagh-Boutarbouch, Removal of paraquat from water by an Algerian bentonite, *Applied Clay Science* 83-84 (2013) 441-448.
- [21] S. Sellimi, I. Younes, H.B. Ayed, H. Maalej, V. Montero, M. Rinaudo, M. Dahia, T. Mechichi, M. Hajji, M. Nasri, Structural, physicochemical and antioxidant properties of sodium alginate isolated from a Tunisian brown seaweed, *International Journal of Biological Macromolecules*.
- [22] D. Bosscher, M. Van Caillie-Bertrand, H. Deelstra, Effect of thickening agents, based on soluble dietary fiber, on the availability of calcium, iron, and zinc from infant formulas, *Nutrition* 17 (2001) 614-618.
- [23] P. Agulhon, M. Robitzer, J.-P. Habas, F. Quignard, Influence of both cation and alginate nature on the rheological behavior of transition metal alginate gels, *Carbohydrate Polymers* 112 (2014) 525-531.
- [24] T.Y. Kim, H.J. Jin, S.S. Park, S.J. Kim, S.Y. Cho, Adsorption equilibrium of copper ion and phenol by powdered activated carbon, alginate bead and alginate-activated carbon bead, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14 (2008) 714-719.
- [25] Y. Li, F. Liu, B. Xia, Q. Du, P. Zhang, D. Wang, Z. Wang, Y. Xia, Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites, *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 876-880.
- [26] N.M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, H. Bahrami, Preparation, characterization and dye adsorption properties of biocompatible composite (alginate/titania nanoparticle), *Desalination* 275 (2011) 93-101.
- [27] V. Rocher, J.-M. Siaugue, V. Cabuil, A. Bee, Removal of organic dyes by magnetic alginate beads, *Water Research* 42 (2008) 1290-1298.
- [28] G. Crini, P.M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de Franche-Comté 2007.
- [29] V.R. Sinha, A.K. Singla, S. Wadhawan, R. Kaushik, R. Kumria, K. Bansal, S. Dhawan, Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs, *International Journal of Pharmaceutics* 274 (2004) 1-33.
- [30] Z.-C. Wu, Z.-Z. Wang, J. Liu, J.-H. Yin, S.-P. Kuang, A new porous magnetic chitosan modified by melamine for fast and efficient adsorption of Cu(II) ions, *International Journal of Biological Macromolecules* 81 (2015) 838-846.
- [31] M. Xie, L. Zeng, Q. Zhang, Y. Kang, H. Xiao, Y. Peng, X. Chen, J. Luo, Synthesis and adsorption behavior of magnetic microspheres based on chitosan/organic rectorite for low-concentration heavy metal removal, *Journal of Alloys and Compounds* 647 (2015) 892-905.
- [32] M. Auta, B.H. Hameed, Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 105 (2013) 199-206.

[33] N. Bleiman, Y.G. Mishaël, Selenium removal from drinking water by adsorption to chitosan–clay composites and oxides: Batch and columns tests, *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010) 590-595.

[34] L. Zhang, P. Hu, J. Wang, Q. Liu, R. Huang, Adsorption of methyl orange (MO) by Zr (IV)-immobilized cross-linked chitosan/bentonite composite, *International Journal of Biological Macromolecules* 81 (2015) 818-827.

[35] H.Y. Zhu, Y.Q. Fu, R. Jiang, J. Yao, L. Xiao, G.M. Zeng, Novel magnetic chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogel beads: Preparation, characterization and application for adsorption of dye from aqueous solution, *Bioresource Technology* 105 (2012) 24-30.

Chapitre 1

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

1.1. Généralités

1.1.1. Introduction à la pollution de l'eau

On appelle pollution de l'eau toute modification des caractéristiques de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore. Au cours de son utilisation, l'eau s'appauvrit ou s'enrichit de substances de toutes sortes, ou change de température. Les pollutions qui en résultent se retrouvent dans le milieu naturel (cours d'eau, mer). Les 3 principales sources de pollution sont : les rejets urbains résultant de la collecte et du traitement des eaux usées des ménages, des activités domestiques, artisanales et tertiaires ainsi que du ruissellement des eaux pluviales dans les zones urbaines, les rejets agricoles résultant de la percolation des eaux de pluie dans les sols et de son ruissellement, de l'épandage de produits chimiques sur les sols, des activités maraîchères et des élevages et des rejets industriels.

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants.

Les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo[1].

Les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes : solide (poudres, granulés) ou liquide (solutions concentrées, dispersions ou pâtes). La mise en œuvre des préparations liquides est plus aisée, en particulier dans le cas des colorants insolubles dans l'eau.

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques, méthiniques, indigoïdes, etc.). Si cette classification présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, l'ennoblisser (teinturier) préfère la classification par domaine d'application comme suit : colorants à mordant, colorants acides, colorants métallifères, colorants directs, colorants cationiques, colorants au soufre, colorants de cuve et leurs leuco-esters, colorants réactifs, colorants azoïques, couleurs d'oxydation et les colorants plastosolubles [1, 2].

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge)[3].

1.1.2. Procédés de dépollution

Il existe un certain nombre de techniques de dépollution des eaux polluées produites par les filières industrielles. En générale, différentes combinaison de procédés permettent de traiter efficacement les contaminations industrielles. Cependant, ces procédés ont un cout de plus en plus élevé il ya donc un intérêt croissant à développer des méthodes efficaces et peu onéreuses de traitement et de dépollution [4]. Plusieurs méthodes pour le traitement d'eaux usées comme la coagulation et d'autres ont été efficacement appliquées pour l'élimination des différents colorants des solutions aqueuses, le processus d'oxydation avancé, l'adsorption et la digestion aérobie ou anaérobie

1.1.3. L'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption.

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température).

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible[5].

1.2. Les argiles

Les argiles présentent un intérêt technique considérable et sont utilisées dans différents domaines à savoir : matières premières dans la céramique, les boues de forage, comme adsorbant d'origine minérale dans l'épuration des eaux polluées par les déchets nocifs qui peuvent être métalliques ou organiques, agents gélifiants dans les peintures et dans le domaine pharmaceutique. Récemment sont utilisées comme barrière étanche dans l'élaboration des centres d'enfouissements techniques (CET) et aussi dans la rétention des radioéléments. Ces multitudes applications dépendent des propriétés des argiles telles que la plasticité, la capacité d'adsorption, la capacité d'échange d'ions et la thixotropie [6].

1.2.1. Généralités sur les argiles

Les argiles sont des roches constituées de variétés de minéraux très fins auxquels viennent s'ajouter des minéraux non argileux tels que le quartz, minéraux lourds, matières organiques ...

Du point de vue chimique, ces minéraux sont des silicates d'alumine qui se présentent sous forme de feuillets. L'empilement de ces feuillets constitue le grain dont la dimension est généralement inférieure à 2 μ m [7].

La grande surface spécifique, la stabilité chimique et mécanique, la structure des couches, la haute capacité d'échange cationique (CEC), etc., ont fait des matériaux argileux d'excellents adsorbants.

Les matériaux argileux possèdent une structure en couches et ils sont considérés comme des matières d'accueil. Ils sont classés par la différence dans leur structure en couches.

Il existe plusieurs classes d'argiles telles que les smectites (montmorillonite, saponite), le mica (illite), la kaolinite, la serpentine, la pyrophyllite (talç), la vermiculite et la sépiolite[8].

1.2.2. Classifications des argiles

Les argiles sont classées en différents groupes de minéraux selon l'épaisseur de leurs feuillets[9] :

Groupe de minéraux à 7 Å°

Chacun de leur feuillet est constitué d'une couche de cations tétraédriques et une couche de cations octaédriques parmi ces minéraux il y a la kaolinite.

Groupe de minéraux à 10 Å°

Leur structure est un peu complexe que celui du groupe à 7 Å°, cela est dû à la présence d'une couche supplémentaire tétraédrique, parmi ces minéraux il y a les smectites (dont les montmorillonites) et les illites.

Groupe de minéraux à 14 Å°

Ce sont des argiles que l'on rencontre le plus souvent en forage, constituées de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques, parmi ces minéraux il y a les chlorites.

1.2.3. La Montmorillonite

La structure de la montmorillonite (figure 1.1) a été donnée pour la première fois par Marshall. Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (T-O-T). Les ions Si^{4+} sont situés à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes. Les ions Al^{3+} sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygènes et deux ions hydroxyles. Les feuillets élémentaires sont de type 2/1 séparés par des molécules d'eau et des cations échangeables [10].

La formule de la montmorillonite est $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}_{(2-x)}\text{Mg}^{2+}_x(\text{OH})_2$.

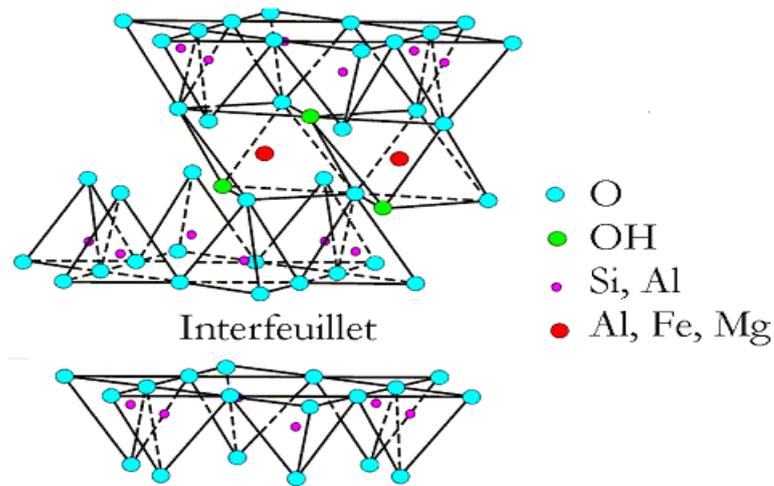


Figure 1. 1 Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une montmorillonite

1.2.4. Applications au traitement des eaux

Les effluents d'origine industrielle, agricole et domestique sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradables. Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teinture, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques.

Ces dernières années, il y a eu un intérêt croissant pour l'utilisation des minéraux argileux, tels que la bentonite, la kaolinite, la diatomite, etc. en raison de leur coût faible, leur abondance sur tous les continents, leurs propriétés d'échange d'ion et leur surface spécifique élevée.

Il y a eu plusieurs études publiées concernant l'adsorption des polluants par les argiles, dans le tableau 1.1 figure quelques études de l'adsorption des polluants organique et/ou inorganique par la bentonite.

Tableau 1. 1. Quelques exemples d'applications de la bentonite et du charbon actif pour l'adsorption des polluants

Adsorbant	Adsorbat	q _{max}	Références
Bentonite naturelle	pyronine B	0.121mg/g	[11]
Na-bentonite naturelle	le cadmium le cuivre le plomb	-	[12]
Na-bentonite Al-bentonite	Le plomb	-	[13]
bentonite modifiée utilisant des sels de bis-imidazolium	Telon-Orange Telon-Rouge Telon-Blue	47.8 mg/g 71.4 mg/g 32.2 mg/g	[14]
Bentonite modifiée par l'hydrothermale	Bleu de méthylène	-	[15]
Bentonite	Bleu de méthylène	173 mg/g	[16]
Bentonite modifié thermiquement (Vert-Lodo)	L'argent	0.515 mmol/g à 293K	[17]
Montmorillonite modifiée avec l'oxyde de fer	Bleu de méthylène	69.11mg/g à 308K	[18]
Montmorillonite algérienne activée par un acide	2, 4,5-trichlorophénol	-	[19]
Bentonite naturel modifié	2, 4,5-trichlorophénol	84.6 mg/g	[20]
Montmorillonites organophile	2, 4,5-trichlorophénol	62.6	[21]
Le charbon actif à base de bambou	Bleu de méthylène	454.2 mg/g	[22]
Charbon actif préparé à partir de bois du rattan	Bleu de méthylène	294.14 mg/g	[23]
Charbon actif	Bleu de méthylène	-	[24]

1.3. Le charbon actif

Les charbons actifs sont des matériaux de carbone poreux produits à partir de matières végétales ou minérales par activation chimique ou physique. N'importe quel produit bon marché ayant un taux élevé de carbone et un faible taux en composé inorganique peut être utilisé comme source de matière première. Les principales sources sont le bois, la noix de coco ; la lignite et la tourbe.

Les charbons actifs sont des adsorbants couramment utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles. Ils jouent un rôle important dans différents secteurs économiques comme les industries alimentaire, pharmaceutique, chimique, pétrolière, métallurgique et automobile. Ils sont également de plus en plus utilisés dans le domaine de la catalyse. Les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre très efficace pour adsorber la matière organique et la micropollution dissoute (organique et ou inorganique). De nombreux composés organiques toxiques peuvent être retrouvés dans les eaux potables de consommation ou dans les effluents industriels. On peut citer par exemple les pesticides, les phénols, les chlorophénols, les colorants et les métaux. Le nombre de publications sur l'adsorption des polluants sur les charbons actifs est très important. Dans le tableau 1.1, nous avons cité quelques références bibliographiques concernant l'adsorption des colorants sur les charbons actifs[4] (figure 1.2).



Figure 1. 2. Structure du charbon actif.

1.4. Les biopolymères

Selon l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux. Selon cette définition trois grandes classes sont alors répertoriées : Les polysaccharides, les protéines et la lignine, les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels ou identiques aux naturels[25].

1.4.1. Les polysaccharides

Les polysaccharides constituent la famille de biopolymères les plus répandus et les plus utilisés. Ils entrent dans la composition de la plupart des cellules (végétales, animales, et microbiennes). Parmi les plus connus, on peut citer l'alginate et le chitosane.

1.4.1.1. L'alginate

1.4.1.1.1. Présentation de l'alginate [26]

L'alginate est un polysaccharide naturel relativement abondant puisqu'il constitue le composant structurel des algues brunes marines (Phaeophyceae), représentant plus de 40% en masse sèche. Ces algues peuvent se trouver au bord des littoraux du monde entier. L'alginate est l'un des polysaccharides constituant la capsule entourant certaines bactéries, et peut également être produit par fermentation microbiologique. Néanmoins, les alginates commerciaux utilisés pour des applications industrielles sont la plupart du temps issus d'algues marines brunes. Les applications industrielles de l'alginate sont souvent liées à ses propriétés de rétention d'eau, son pouvoir viscosifiant, gélifiant ou encore stabilisant.

1.4.1.1.2. Structure chimique[26]

L'alginate fait partie de la famille des copolymères : il est composé de deux résidus α -L-guluronique et β -D-mannuronique liés en (1 \rightarrow 4) (voir Figure 1.3(a) et (b)). Ainsi, les possibilités de composition et de séquence sont très larges et varient en fonction du type d'alginate. L'alginate peut être considérée comme un véritable copolymère à blocs composé de régions homopolymériques M et G (dénommées blocs M et blocs G), séparées par des séquences alternées de M et G (appelées blocs MG) (voir Figure 1.3). La quantité relative entre ces différentes séquences dépend de l'origine de l'alginate (Figure 1.3).

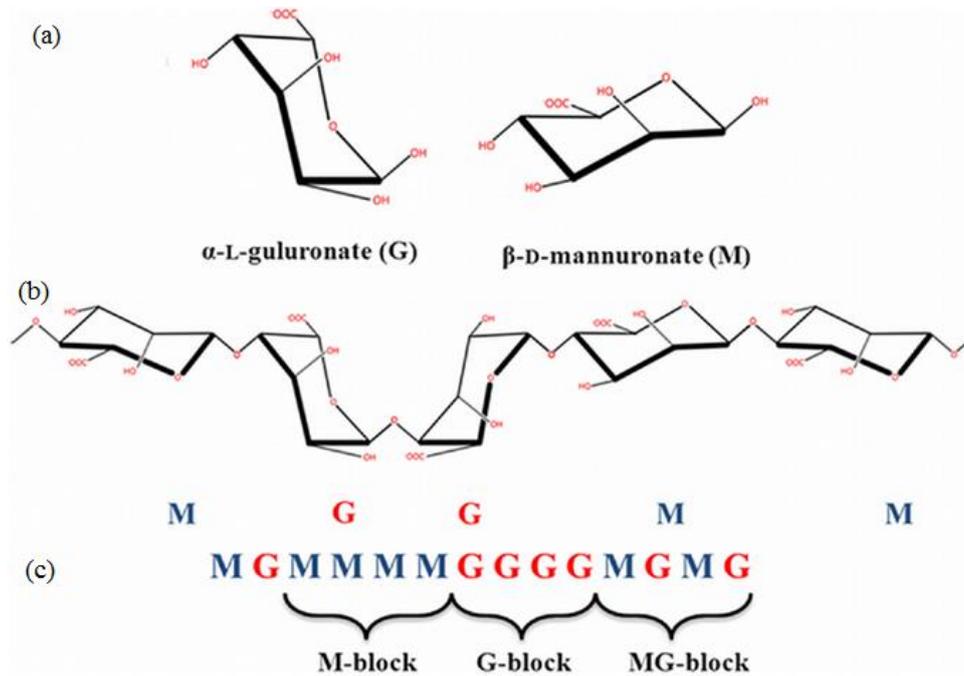


Figure 1. 3 Structure et composition de l'alginate : (a) monomères d'acides uroniques, (b) conformation des chaînes et (c) distribution des blocs[27].

Des études sur la conformation des chaînes par des mesures de diffraction aux rayons X, confirmées plus tard par des mesures de RMN, ont montré que l'alginate possède quatre types de liaisons glycosidiques : diéquatoriale (MM), diaxiale (GG), équatoriale-axiale (MG) et axial-équatoriale (GM) (voir Figure 1.3(b)). De part leur conformation di axiale, les blocs G sont beaucoup plus raides que les blocs M et les blocs MG. D'autre part, l'alginate peut être préparé dans une large gamme de masse molaire (entre 50 et 100000 Da).

1.4.1.1.3. Propriétés physico-chimiques

- **Solubilité**

Il existe trois paramètres déterminants limitant la solubilité de l'alginate dans l'eau. Premièrement, Le pH de la solution joue un rôle dans la solubilisation des alginates. Si le pH de la solution contenant l'alginate est inférieure au pKa de l'acide mannuronique (pKa=3,38) ou de l'acide guluronique (pKa= 3,65), alors il peut y avoir séparation de phases voire formation d'un hydrogel [28]. La sensibilité des alginates vis-à-vis du pH de la solution dépend non seulement de la masse molaire mais aussi de la composition chimique et de la

séquence des blocs. Les alginates contenant plus de sections alternées (blocs MG) précipiteront à des valeurs de pH plus faibles que les alginates contenant plus de blocs homogènes (poly-M et poly-G). Deuxièmement, la force ionique du solvant joue un rôle important (effet « salting-out ») sur la solubilité de l'alginate en limitant son hydratation en milieu aqueux. Et pour finir, le taux de cations gélifiants présents dans le solvant influence bien évidemment la solubilité de l'alginate [29].

- **Gélification**

Les propriétés physiques de l'alginate ont été principalement découvertes dans les années 1960 et 1970. A la différence des autres polysaccharides gélifiants, la principale caractéristique de l'alginate est sa gélification avec des cations bivalents. De plus, sa transition sol-gel n'est pas influencée par un changement de température[30].

Alginate chélate avec des cations divalents pour former l'hydrogel. La formation de gel est conduite par les interactions entre les blocs- G qui s'associent pour former des jonctions fermement tenues en présence des cations divalents . En plus des blocs- G, les blocs de MG participent aussi, formant des jonctions faibles. Ainsi, les alginates avec un contenu élevé de G donnent des gels plus forts. L'affinité d'alginates vers des ions divalents diminue dans l'ordre suivant : $Pb > Cu > Cd > Ba > Sr > Ca > Co, Ni, Zn > Mn$. Cette interaction est décrite par le modèle « egg-box » [31] dans lequel chaque ion divalent peut interagir avec deux résidus G adjacents ou appartenant à deux chaînes opposées. Cependant, Ca^{+2} est le cation le plus généralement utilisé pour la formation du gel de l'alginate [29] , figure 1.3.

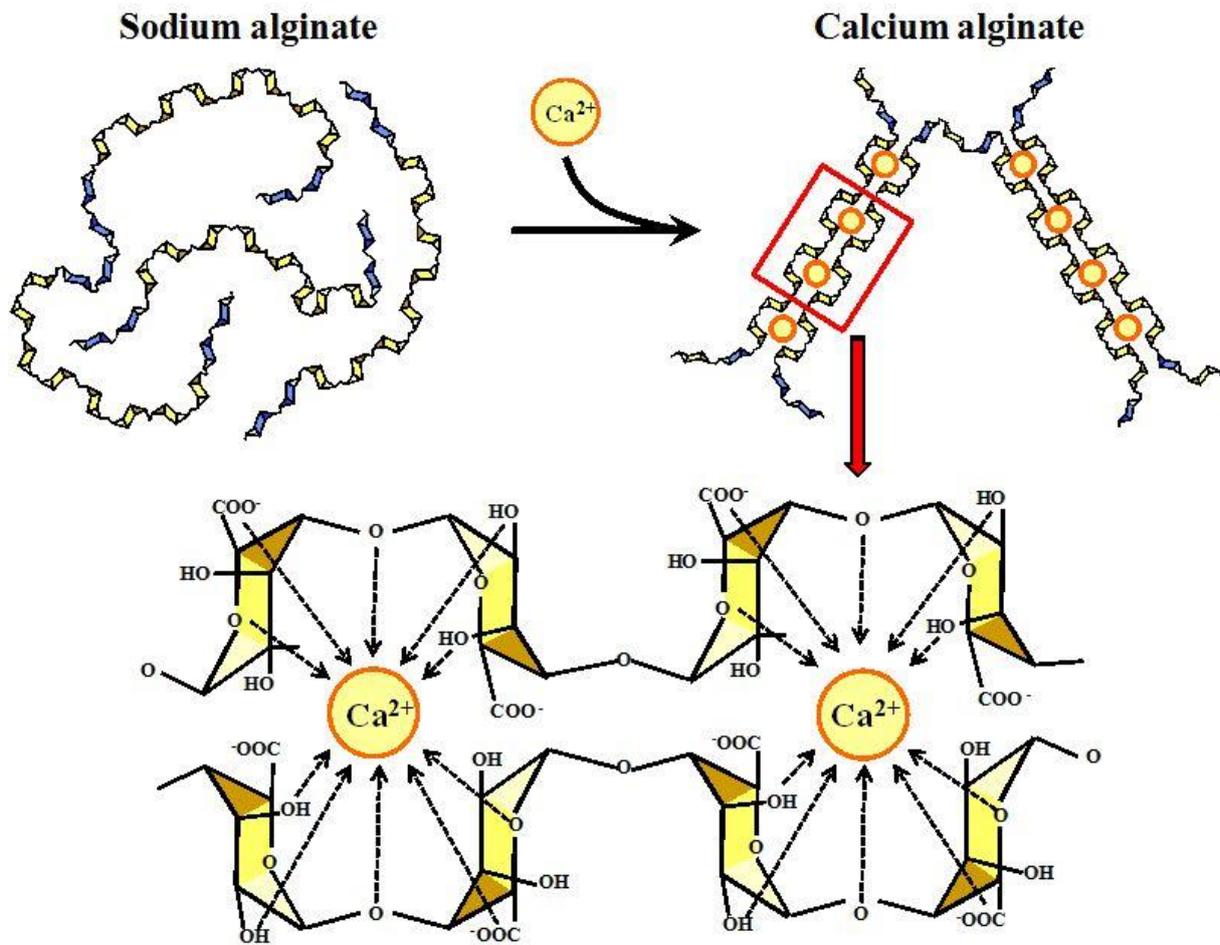


Figure 1. 4 Gélification ionotrope de l'alginate. Modèle "egg-box"[32].

Il existe deux méthodes fondamentales de gélification de l'alginate : une technique de diffusion et une technique de gélification interne.

La méthode de gélification interne consiste à relarguer des ions calcium de manière contrôlée (par réaction chimique, changement de pH, changement de solubilité...) à partir d'une source de calcium initialement présente à l'intérieur de l'alginate (mélange de CaCO_3 dans la solution d'alginate, qui libère des ions Ca^{2+} par réaction chimique).

La technique de diffusion externe consiste quant à elle à faire diffuser dans la solution d'alginate des ions calcium à partir d'un réservoir infini (une goutte d'alginate est plongée dans un bain contenant un sel de calcium). Cette méthode, caractérisée par une cinétique très rapide de gélification, est largement utilisée pour l'immobilisation d'actifs biologiques dans une bille de gel[26].

1.4.1.2. Les composites à base d'alginate

1.4.1.2.1. Généralités

Selon la définition retenue par Kelly [33] un matériau composite est composé d'un agencement d'au moins deux phases distinctes. Cette définition, très large, convient à n'importe quel matériau polyphasique quelle que soit la nature des phases qui le composent (organique, céramique, métallique), et quel que soit leur mode de cohésion, de sorte qu'un béton armé, ou une structure osseuse rentrent dans le cadre de cette définition.

Un type de combinaison d'adsorbants est l'encapsulation d'un adsorbant dans une matrice polymère. Cette matrice peut présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de la substance ciblée, ou simplement apporter des propriétés de biocompatibilité ou une protection contre des conditions extérieures limitant l'efficacité de l'adsorbant.

L'efficacité d'un matériau composite adsorbant/polymère pour fixer des polluants provient non seulement de l'adsorbant encapsulé, mais aussi des sites actifs de la matrice polymère[34].

1.4.1.2.2. Méthode d'encapsulation des billes d'alginate

L'encapsulation a donné naissance ces dernières années à de nombreux produits commerciaux. C'est une technologie très largement utilisée dans l'industrie. En réalité, le principe même d'encapsulation est bien plus ancien que l'homme lui-même, car si la biochimie est un principe fondateur de la vie, rien n'aurait été possible sans l'existence des membranes qui permettent le confinement des molécules vitales au sein des cellules. Le développement de méthodes d'encapsulation n'est donc qu'une imitation de la nature et donne naissance à des structures innovantes permettant d'isoler, de protéger et de structurer des substances[26].

Différentes méthodes de préparation de billes d'alginate ont été décrites dans la littérature, les trois les plus couramment utilisées sont :

La synthèse par extrusion [35, 36]: une solution de sel d'alginate est introduite goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution contenant le réticulant. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume interne de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant au travers de la surface de la bille en formation.

La gélification d'un aérosol[37] : cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution d'alginate à l'aide d'un électro-spray, les gouttelettes de taille micrométrique ainsi formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille.

La synthèse en microémulsion[38] : cette méthode conduit à la synthèse de billes de taille micrométrique. Elle repose sur la dispersion d'une solution aqueuse d'alginate au sein d'une phase hydrophobe en présence de tensioactifs. La formation de billes est obtenue en rajoutant un réticulant à la phase hydrophobe : la gélification des gouttes de solution d'alginate est ensuite assurée par une réaction à l'interface des micelles

1.4.1.2.3. Exemple des matériaux encapsulés par l'alginate et domaines d'application

Depuis quelques années, différents types de matériaux ont été encapsulés avec des polymères notamment avec des alginates. Pour des applications dans plusieurs domaines tels que : la médecine, le traitement des eaux, l'alimentation, l'industrie du textile etc.....

L'utilisation de l'alginate pour encapsuler des objets s'est fortement développée dans le domaine médical, par exemple, la fabrication des billes macroporeuses avec de l'alginate de faible masse moléculaire pour potentiellement permettre la sécrétion rénale du polymère hydrogel après la dissolution[39], l'utilisation pour la libération prolongée du médicament avec le composite polymère-nano biocéramique à base d'alginate[40], comme des composites pour l'ingénierie tissulaire osseuse[41], en particulier pour la préparation des médicaments [42]. En outre, les gels d'alginate sont fréquemment utilisés comme une matrice pour l'encapsulation de cellules vivantes[43] et pour la libération de protéines[44].

Dans le domaine de traitement des eaux, les matériaux composites adsorbant/alginate présentent une importante capacité pour fixer des polluants organiques et inorganiques, en particulier les colorants. Par exemple, l'utilisation du charbon actif encapsulé avec de l'alginate pour l'adsorption du colorant (rhodamine 6G) [45], L'utilisation potentielle de billes d'alginate de calcium pour l'élimination des effluents de colorant basique en mode batch[46], la décoloration de colorants azoïques par *Pseudomonas luteola* piégé dans les billes d'alginate- silicate préparées par sol-gel [47], l'étude de l'élimination de certains colorants basiques, tels que le bleu de

méthylène, le vert malachite et le méthyle orange, utilisant des billes composites de gel d'alginate ou d'alginate / polyaspartate [48].

Les alginates occupent de nombreuses fonctions technologiques dans l'alimentation, notamment comme des films d'emballage alimentaire comme le mélange ternaire d'agar / alginate / collagène [49], l'utilisation des billes d'alginate en tant que supports pour les bactéries d'acide lactique dans un système structuré et la validation préalable d'un produit de viande[50].

1.4.1.2.4. L'adsorption sur les composites à base d'alginate

A. L'adsorption sur des alginates purs

L'adsorption des colorants sur des billes d'alginate a été également largement étudiée, Hassan et al ont préparé et caractérisé des billes d'alginate de calcium pour l'adsorption de bleu de méthylène [51], le même adsorbant a été utilisé pour l'adsorption de l'arsénique[52]. L'élimination du méthyle orange [53], du vert de malachite [54] et du noir de basique[46] par les billes d'alginate de calcium qui ont été caractérisés par adsorption en fonction de plusieurs facteurs tels que l'effet de la concentration initiale, l'effet de la dose, de la température et l'étude de l'isotherme.

B. L'adsorption sur des billes composite d'alginate et d'argile

Depuis quelques années, plusieurs travaux ont été focalisés sur la préparation des matériaux composite de type argile-alginate pour l'élimination des différents polluants. Ainsi, des composites de type argile- alginate [55, 56] ont été préparés et testés dans la réaction d'adsorption du bleu de méthylène en mode batch et en lit fixe.

Mouloud Lezeharia et al [57] ont utilisé la bentonite algérienne pontée par l'aluminium et modifiée par un surfactant. Ces deux argiles ont été encapsulées par l'alginate pour l'obtention des composites différents. Cette étude visait à développer un adsorbant pour l'élimination à la fois de deux polluants organiques, le pentachlorophénol et un colorant cationique (safranine) en solutions aqueuses. Des séries d'expériences ont été réalisées pour tester les capacités d'adsorption. Les résultats ont montré que les billes préparées peuvent éliminer à la fois le pentachlorophénol et le colorant. Les capacités maximales d'adsorption des matériaux composites pour le pentachlorophénol et le colorant déduites de l'isotherme

d'adsorption de Langmuir sont respectivement de 580 et 706 $\mu\text{mol/g}$ pour le composite bentonite pontée -alginate et 651 et 705 $\mu\text{mol/g}$ pour le composite bentonite pontée modifiée par un surfactant-alginate.

Aydin Hassani et al [58] ont étudié l'adsorption du rouge basique 46 par le nanobiocomposite montmorillonite-alginate. Le pourcentage d'élimination du colorant est de 85,07% a été obtenu pour une concentration en colorant initiale de 30 mg/L, d'une dose 2 g/L, un temps de contact de 60 min et une température de 25°C. La capacité d'adsorption décroît avec la diminution du pH et de la vitesse initiale du mélange. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit bien les résultats ($R^2 = 1,00$). Sur la base du modèle d'isotherme de Langmuir, la capacité d'adsorption maximale est d'environ 35 mg/g. En plus de cela, d'autres chercheurs Akeem Adeyemi Oladipo et al [59], Manal F. Abou Taleb[60], Lianli Yang[61] ont utilisé le même composite argile-alginate pour l'adsorption d'autres colorants.

C. L'adsorption sur billes composite d'alginate et de charbon actif

Hassan et al [51] ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur des billes d'alginate contenant du charbon actif. L'adsorption a été réalisée sur la poudre de charbon actif à base de coquilles de noix de coco(C), les billes d'alginate (AB) et le composite charbon actif alginate (ACB). La porosité, la surface et le volume total des pores de ces matériaux ont été classés comme suit : $C > ACB > AB$. Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants ci dessus ont être modélisés par l'équation de Langmuir. La capacité d'adsorption des matériaux a été donnée dans cet ordre $C (1030) > ACB (892) > AB (800 \text{ mg/g})$.

Par ailleurs, Gurusamy Annadurai et al [45] ont préparé et caractérisé les billes d'alginate dans lesquelles était encapsulées de la poudre de charbon actif commercial pour l'adsorption de la Rhodamine 6G. Dans cette étude, plusieurs facteurs ont été étudiés : la concentration du colorant de 100 à 300 mg/L, le pH 7-9 et la température de 30-60 ° C. Des pourcentages élevés d'adsorption de la rhodamine 6G ont été obtenus en utilisant le composite charbon actif-alginate.

Yong-Bo Lin et al [62] ont étudié l'adsorption des polluants organiques par des billes de charbon actif-alginate préparées en utilisant différents types d'ions métalliques avec différentes charges et tailles. Les analyses quantitatives ont montré qu'une grande part de l'adsorption des composés chargés positivement ainsi que des composés de poids moléculaire faible et électriquement neutres tels que le p-chlorophenol ont été attribuées au composite

charbon actif-alginate préparées dans une solution de CaCl_2 . Cependant, l'acide humique de poids moléculaire élevé n'a pas été adsorbé. D'autre part, les composés chargés positivement, tels que le bleu de méthylène ont été adsorbés plus fortement sur le composite préparé avec des concentrations faibles en calcium.

C'est ainsi que l'équipe de Yujin Li[53] et al ont pu utiliser des fibres composites d'alginate de calcium et de nanotube de carbone avec différents rapports pour l'élimination du méthyle orange. Les résultats de cette étude confirment que l'addition du carbone nanotube pourrait augmenter la capacité d'adsorption du méthyle orange. La capacité maximale d'adsorption du composite déduite de l'isotherme de Langmuir est de 14.13 mg/g avec une quantité de nanotube de carbone élevé de 25%.en pourcentage massique.

1.4.1.3. Le chitosane

1.4.1.3.1. Présentation du chitosane

Le chitosane est un aminopolysaccharide d'origine biologique : c'est un copolymère linéaire composé d'unités monomériques de D-glucosamine et de N-acétyl- D-glucosamine. Ce biopolymère est caractérisé par son degré d'acétylation (DA) ou par son degré de désacétylation (DD). Le chitosane est une substance peu répandue dans la nature. Il est présent dans la paroi cellulaire de certains micro-organismes fongiques (champignons zygomycètes) et dans le mycélium de *Mucor rouxii*, *Rhizopus oryzae* et *Absidia coerulea*, et n'est signalé que dans les exosquelettes de certains insectes (par exemple la paroi abdominale des reines de termites). Il n'y a donc pas de source primaire de chitosane exploitable, la production étant assurée par transformation des déchets issus de la pêche.

La source majeure du chitosane vendu commercialement provient, en effet, de la désacétylation de la chitine, un biopolymère insoluble constitué d'unités de N-acétyl-D-glucosamine. La chitine est une substance naturellement synthétisée : c'est le constituant structural de l'exosquelette des arthropodes (crustacés, insectes) et des parois cellulaires de certains champignons, algues et levures. Ce polysaccharide est produit, par exemple, par les insectes tels que les blattes, les coléoptères, les fourmis, les scorpions, les araignées, les langoustines ou encore les calamars. La présence de chitine a aussi été retrouvée dans les chrysalides de ver à soie[63].

1.4.1.3.2. Structure chimique

Le chitosane est obtenu par N-désacétylation partielle de la molécule de chitine. Leur structure chimique, représentée sur la Figure 1.5, résulte de l'enchaînement d'unités de répétition N-acétyl-D-glucosamine et D-glucosamine liées en β , (1 \rightarrow 4).

La chitine et le chitosane se différencient par la proportion des unités acétylées présentes dans le copolymère, appelée aussi le degré d'acétylation. Bien que le terme «chitosane» soit habituellement limité à toute chitine suffisamment N-déacétylée pour être soluble en milieu acide dilué, il n'existe pas de nomenclature officielle proposant la limite précise entre les deux termes. En conséquence, nous appellerons chitosane tout échantillon avec des degrés d'acétylation résiduels (DA) \leq 30% [63].

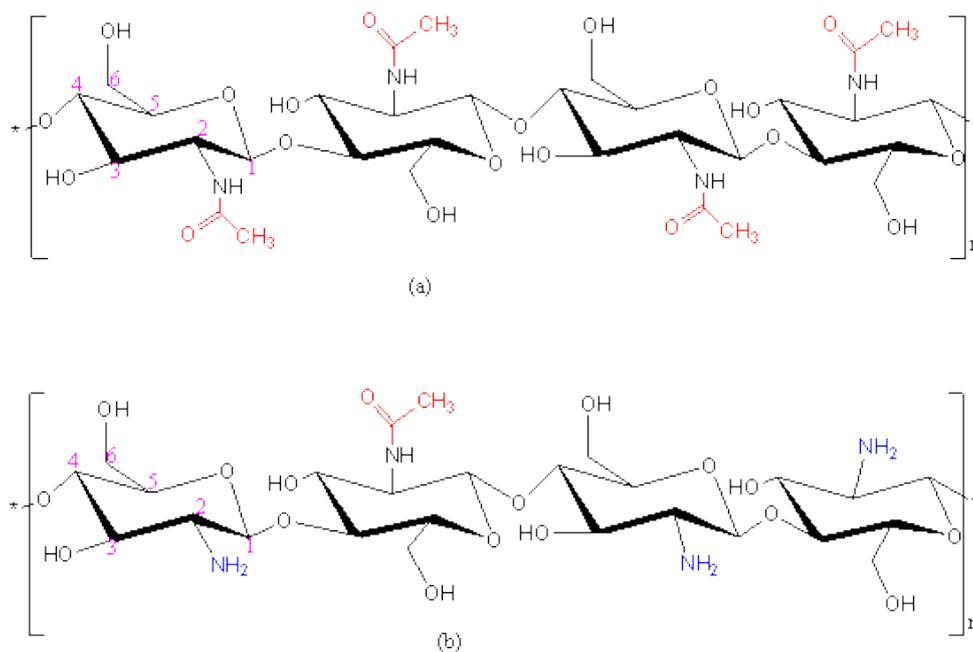


Figure 1.5 Structures chimiques de la chitine (a) et du chitosane (b)

Le chitosane a trois types de groupes fonctionnels, un groupement amine et deux groupements hydroxyles en positions C2, C3 et C6 respectivement (Figure 1.5). Grâce à ses groupements amines libres, ce composé possède des propriétés très intéressantes. Le chitosane, soluble dans les acides faibles, possède une charge positive alors que la plupart des polysaccharides sont chargés négativement [64].

1.4.1.3.3. Propriétés physico-chimiques

- *Degré d'acétylation (DA)*

Le DA est un paramètre structural qui influence les propriétés physico-chimiques telles que la solubilité, la charge globale et la réactivité, les propriétés mécaniques comme l'élongation à la rupture, la résistance à la traction et les propriétés barrières. Il influence également les propriétés biologiques comme la biocompatibilité, la biodégradabilité et l'activité biostimulante et anticholestémiant [65].

Le degré d'acétylation présente le taux de groupe acétylé par rapport au groupe non acétylé. Ce rapport a un effet sur la solubilité de la chitine et sur les propriétés de la solution. De nombreuses méthodes sont proposées afin de déterminer le DA [66] sur des échantillons solides: la spectroscopie IR [67], l'analyse élémentaire [68], la RMN solide [69], ou sur des échantillons en solution : dosage UV [70], titrage colloïdal [71], RMN liquide [72].

- *Solubilité [73]*

La chitine est une substance inerte, insoluble dans l'eau, et également dans la plupart des solvants, comme la cellulose, les acides concentrés la dégradent. Par chauffage, la chitine se décompose vers 250°C sans fondre. Elle est soluble dans un mélange diméthyl acétamide/chlorure de lithium. En revanche, sa désacétylation partielle en milieu basique permet d'obtenir le chitosane qui lui, est soluble en milieux aqueux acide grâce à la protonation de ses fonctions amines. Le chitosane est, en effet, insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées ou diluées. Le chitosane est, par contre, soluble dans la plupart des solutions organiques acides. L'acide le plus couramment utilisé pour préparer une solution de chitosane est l'acide acétique dilué. En générale, le chitosane est parfaitement soluble à pH 3-4. Il est également soluble dans des solutions diluées (0.1-1%) d'acides nitrique et chlorhydrique. en effet, les groupes aminés du chitosane sont protonés à partir de pH 3-4 et le polymère chargé positivement devient soluble. Le chitosane est insoluble dans les solvants purs et les acides concentrés, en raison de l'impossibilité d'hydrater le matériau ; il est donc relativement stable en milieu acide concentré, même s'il se dégrade après une longue exposition. En revanche, en présence d'une faible quantité d'acide, il est soluble dans les mélanges aqueux contenant par exemple 60% de méthanol ou 40% d'acétone. Cependant, il faut noter, que la solubilité du chitosane est un paramètre très difficile à contrôler car la valeur de DD influence fortement sa solubilité.

- **Le poids moléculaire [4]**

Le chitosane est un polymère qui peut atteindre des poids moléculaires (PM) élevés, atteignant jusqu'à 1-3 MDa dans le cas de produits extraits par des processus contrôlés d'extraction et de désacétylation. Le PM va affecter la solubilité du chitosane et ses propriétés rhéologiques (notamment sa viscosité). Cela peut influencer significativement sur les propriétés du polymère en solution.

Le PM du chitosane (noté MW_n ou MW_m , suivant que l'on parle du poids moléculaire en nombre ou en poids) peut être mesuré par différents procédés analytiques tels que la mesure viscosimétrique, η_0 (après dissolution dans un solvant approprié). La viscosité dynamique est mesurée sur une série de solutions diluées afin de déterminer la viscosité dynamique à dilution infinie. Le PM est déterminé à partir de cette donnée par l'équation de Mark-Houwink-Sakurada :

$$\eta_0 = K_{MHK} \cdot MW^{a_{MHK}}$$

η_0 : la viscosité intrinsèque.

M : le poids moléculaire moyen du polymère.

K_{MHK} et a_{MHK} : des paramètres qui dépendent du système polymère-solvant à une T donnée

1.4.1.4. Les composites à base du chitosane

1.4.1.4.1. Généralités

La préparation de matériaux composites peut aussi avoir pour but de combiner des propriétés d'adsorption avec des propriétés physiques en vue d'améliorer la mise en œuvre du procédé de dépollution. Le polymère est souvent choisi de façon à apporter des sites de fixation de polluants. Le chitosane [74] est souvent employé comme matrice polymère pour augmenter les capacités d'adsorption du matériau.

1.4.1.4.2. Méthode d'encapsulation[73]

Plusieurs méthodes font appel à différentes techniques de préparation de micro-gels telles que l'atomisation et la micro-encapsulation par émulsion-réticulation ou par démixtion ou par démixtion colloïdale simple ou complexe, qui connaît d'ailleurs de plus en plus de succès ces dernières années.

Très brièvement, l'atomisation consiste à vaporiser une solution de chitosane-acide acétique dans un courant d'air chaud. Des microparticules solides sont alors formées, recueillies et tamisées pour être utilisées comme vecteurs de principes actifs médicamenteux.

La micro-encapsulation par émulsion est essentiellement de type « eau dans huile ». Elle consiste à former des gouttelettes (stabilisées ou non) de solution de chitosane-acide acétique contenant la substance à encapsuler qui est en suspension dans une phase d'huile. Les gouttelettes obtenues ensuite solidifiées en microparticules par réticulation du chitosane avec le glutaraldéhyde, l'hexaméthylène diisocyanate ou le chlorure de téréphtaloyle, ou en microcapsules si les agents de réticulation ont la même phase organique. Une couche mince de chitosane réticulé comme les acides di- et tricarboxyliques peuvent également être utilisés. La réticulation est dans ce cas menée à 120°C pour former des ponts amides.

La micro-encapsulation par démixtion colloïdale simple de chitosane-acide acétique ou chitosane acide formique dans une solution basique (NaOH ou NaOH-méthanol) pour neutraliser l'acide acétique dans le gel de chitosane et ainsi coaguler le gel de chitosane à billes sphériques uniformes. Les billes sont maintenues en solution pour certain temps afin de promouvoir leur durcissement. Ensuite, elles sont filtrées et lavées abondamment avec de l'eau distillée chaude et froide, successivement. Quant à la micro-encapsulation par démixtion colloïdale complexe, elle consiste à mettre en contact deux solutions de polyélectrolytes de charges opposées. Dans une solution de chitosane, on fait barboter une solution de polyélectrolyte anionique (ex. alginate carboxyle méthyle cellulose, carraghénane, etc) contenant la substance à encapsuler. Un membre du complexe polymérique est ainsi formé à l'interface englobant la gouttelette. Cette méthode permet également d'obtenir des particules de taille nanométrique.

1.4.1.4.3. La modification chimique du chitosane

Les méthodes de modification sont classées entre deux grandes catégories : la première consiste à greffer le chitosane sur un support insoluble (matrice minérale ou organique) par greffage chimique ou radiochimique, la seconde utilise des réactions de réticulation en présence d'agents réticulants.

L'étape de réticulation consiste à créer une structure réticulée grâce à l'utilisation d'agent de pontage qui permettent de relier les chaînes entre elles et de créer ainsi un réseau macromoléculaire tridimensionnel plus au moins réticulé mais irréversible. Les agents

réticulants utilisés sont les dérivés aldéhydiques (formol, glutaraldéhyde) et les agents époxy (épichlorhydrine, éthylèneglycol diglycidyl éther), mais les agents les plus employés restent le glutaraldéhyde et l'épichlorhydrine[73].

Parmi les agents de réticulation, l'épichlorhydrine et le glutaraldéhyde sont les agents de réticulation les plus souvent utilisés avec le chitosane, même si les deux présentent un degré de toxicité élevé. L'épichlorhydrine est une molécule bifonctionnelle, qui est très réactif avec les radicaux hydroxyles, avec l'avantage qu'il ne supprime pas les groupes amine du chitosane[75]. La figure 1.6 montre les structures possibles formées par la réaction de réticulation en utilisant l'épichlorhydrine.

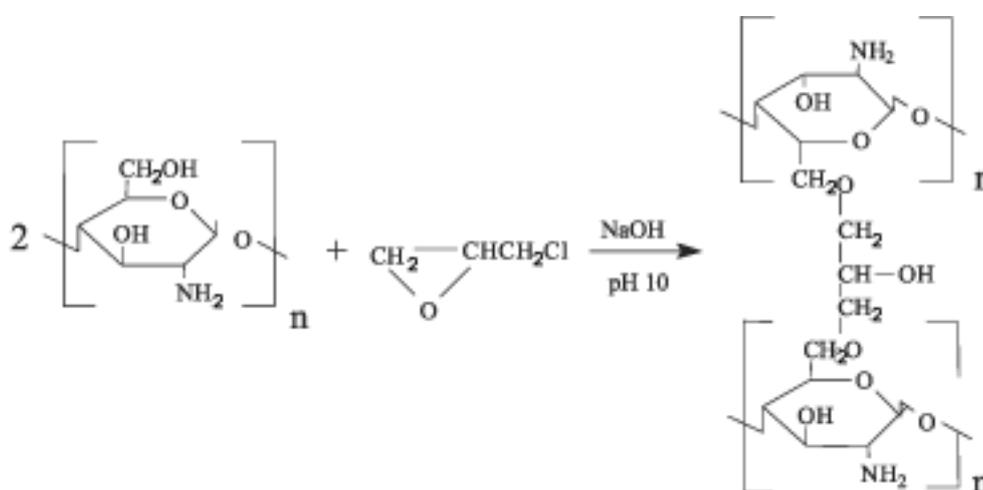


Figure 1. 6. Structure possible formée lors de la réticulation du chitosane en utilisant l'épichlorhydrine[75, 76]

Le greffage chimique de groupements fonctionnels sur les biopolymères répond à plusieurs objectifs, souvent complémentaires, comme par exemple la modification de la solubilité (les dérivés de la chitine deviennent solubles dans l'eau), la modification de la plage de pH dans laquelle le polymère est soluble, l'augmentation de la densité volumétrique des sites fonctionnels. Ces modifications correspondent à la volonté d'étendre le champ d'application de ces biopolymères.

1.4.1.4.4. Exemple des matériaux encapsulés par le chitosane et domaines d'application

Le chitosane suscite un intérêt de plus en plus grand car ces polysaccharides (ou biopolymères) ont démontré d'excellentes propriétés physico-chimiques et biologiques intrinsèques, exploitées dans de nombreux secteurs industriels ou de recherche, aussi variés

que la pharmacie, le biomédical, la cosmétologie, l'agriculture, l'agroalimentaire, l'environnement, le textile et les industries du papier[77].

Dans le domaine pharmaceutique et biomédical, le chitosane est actuellement étudié pour diverses applications dans le domaine des biomatériaux, notamment pour la régénération des tissus et l'ostéogénèse[78], comme un vecteur potentiel pour les médicaments[79], antivirale [80] etc.

Les propriétés polyélectrolytes et chélatantes du chitosane en font un bon candidat pour des applications environnementales dans le domaine du traitement des eaux usées. Cette application est basée sur le caractère polycationique du biopolymère et sa solubilité en milieu acides. Ce comportement de polyélectrolyte ouvre la porte, en traitement des eaux, à de nombreuses applications dans le domaine coagulation/floculation[81], de l'adsorption[82] ou de l'ultrafiltration[83] assisté par complexation.

1.4.1.4.5. L'adsorption sur les composites à base de chitosane

A. L'adsorption sur du chitosane pur

Ces dernières années, il y a eu un intérêt croissant pour l'utilisation du chitosane et leurs composites pour leur capacité à adsorber non seulement les molécules inorganiques, mais aussi les molécules organiques de l'eau.

Il y a eu plusieurs études publiées concernant l'adsorption des polluants par le chitosane et leurs composites, nous allons présenter quelques études de l'adsorption des colorants ; parmi ces études, on cite :

Zehra Bekçi et al [84] ont étudié l'adsorption du vert de malachite par les billes de chitosane. Les résultats de ces études ont montré une bonne adsorption du colorant par les billes de chitosane avec un pourcentage d'élimination de 99% à pH=8. Les données d'adsorption à l'équilibre du colorant sur les billes de chitosane ont été représentées par l'équation Langmuir et Freundlich. Le modèle du Langmuir présente les meilleurs coefficients de corrélation. Les capacités d'adsorption de VM sont 93,55 mg/g à 303 K; 74,83 mg/g à 313 K; 82.17 mg/g à 323 K.

L'adsorption des colorants anioniques de l'eau par les billes de chitosane réticulés par le glutaraldéhyde a été étudiée par Antonio R et al [85]. Les billes réticulées ont aussi été utilisées pour l'élimination des colorants réactifs ; jaune, bleu et rouge à pH=2. Les billes du

chitosane ont montré que la capacité d'adsorption du jaune réactive augmente avec l'augmentation de température de 25 à 50°C. Par contre, l'adsorption du bleu réactive diminue avec l'augmentation de la température de 25 à 50°C. En outre, l'adsorption du rouge réactive augmente de 25 à 35°C et diminue de 45 à 50°C.

Dans un autre travail, Ming-Shen Chiou [86] ont étudié l'adsorption en batch de quatre colorants réactifs, trois colorants acides et un colorant direct par les billes de chitosane chimiquement réticulés par l'épichlorhydrine et le tripolyphosphate de sodium. Les résultats montrent des capacités d'adsorption très élevées pour éliminer les colorants anioniques, dont la capacité d'adsorption maximale en monocouche est entre 1911 et 2498 g/kg à 30°C.

B. L'adsorption sur des composite argile-chitosane

Lujie Zhang et al [87] ont étudié l'adsorption du méthyle orange par le composite chitosane réticulé-bentonite greffée par Zr (IV). Le composite a été caractérisé par plusieurs techniques : MEB, DRX, FTIR. Des séries d'expériences ont été réalisées pour tester la capacité d'adsorption du composite. La capacité maximale d'adsorption selon le modèle de Langmuir à 303 K a été de 438.6 mg/g.

Pour l'élimination des colorants cationiques, Pathavuth Monvisade et al [88] ont utilisé le composite montmorillonite-chitosane. L'adsorption des colorants a été réalisée sur la montmorillonite sodique, le chitosane et la montmorillonite intercalée dans le chitosane. Les résultats montrent que le composite montmorillonite-chitosane a la plus grande capacité d'adsorption de l'ordre de 46-49 mg/g lorsque la concentration du colorant initial était de 500 mg/L, équivalent à 92 - 99% en pourcentage d'élimination.

Auta et al [82] ont aussi étudié l'adsorption du bleu de méthylène en mode batch et en lit fixe par le composite argile-chitosane. Les conclusions suivantes ont pu être tirées de cette étude en mode batch: Les caractéristiques d'adsorption des ions bleus de méthylène sont fortement affectées par le pH de la solution initiale, de la concentration initiale d'ions de bleu de méthylène, de la quantité de sels et de la température. Il a été constaté que la quantité d'ions de bleu de méthylène adsorbée sur le composite argile-chitosane augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des ions BM, du temps de contact, et le pH de la solution, et elle diminue avec l'augmentation de la force ionique. Les capacités d'adsorption

en lit fixe augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale des ions BM, de la hauteur de lit et diminue avec l'augmentation du débit d'alimentation.

Li Wang et al [89], ont utilisé le nanocomposite chitosane-montmorillonite comme adsorbant pour l'élimination du rouge Congo. Des nanocomposites chitosane-montmorillonite ont été préparés en contrôlant le rapport molaire du chitosane et la montmorillonite. Les nanocomposites ont été caractérisés par FTIR et XRD. Différents effets ont été étudiés pour l'élimination du colorant: le rapport molaire montmorillonite/chitosane, la valeur du pH initial et la température. Les résultats montrent que la capacité d'adsorption du nanocomposite chitosane-montmorillonite était plus élevée que les valeurs moyennes de ceux de chitosane seul et de la montmorillonite seule. Les cinétiques d'adsorption et d'isotherme ont également été étudiées. Il a été démontré que tous les processus d'adsorption étaient mieux fittés par l'équation de pseudo-seconde ordre et l'équation de Langmuir.

En fin, on peut citer une revue très riche de Grégorio Crini et al [90] qui a présenté plusieurs applications pour l'élimination des colorants à partir des solutions aqueuses sur les composites de chitosane.

Dans le chapitre 02, nous présenterons la synthèse des matériaux adsorbants et les méthodes expérimentales utilisées.

Références bibliographiques

- [1] O. Noura, Décontamination des eaux contenant des colorants et des adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques, Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou.
- [2] D. Jean-Jacques, Colorants textiles, Techniques de l'ingénieur Constantes chimiques base documentaire : TIB337DUO (1988).
- [3] A. BENAÏSSA, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, (2012).
- [4] G. Crini, P.M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de Franche-Comté 2007.
- [5] F. Meunier, L.-M. Sun, Adsorption Aspects théoriques, Techniques de l'ingénieur Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines (2003).
- [6] S. KADOUCHE, Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux, Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou.
- [7] R. Pierre, E. Hussein, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation, (2003).
- [8] P.S. Nayak, B. Singh, Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR, Bulletin of Materials Science 30 (2007) 235-238.
- [9] A. BENALI, preparation des composites argile-chitosane, application a la retention des colorants, 2014. Thèse de doctorat.
- [10] S. Caillère, S. Hénin, Clay minerals. II. Classification and nomenclature, Masson 1982.
- [11] M.R. Rostami, M. Kaya, B. Gür, Y. Onganer, K. Meral, Photophysical and adsorption properties of pyronin B in natural bentonite clay dispersion, Applied Surface Science 359 (2015) 897-904.
- [12] D.A. Glatstein, F.M. Francisca, Influence of pH and ionic strength on Cd, Cu and Pb removal from water by adsorption in Na-bentonite, Applied Clay Science 118 (2015) 61-67.
- [13] L. Perelomov, B. Sarkar, M.M. Rahman, A. Goryacheva, R. Naidu, Uptake of lead by Na-exchanged and Al-pillared bentonite in the presence of organic acids with different functional groups, Applied Clay Science 119, Part 2 (2016) 417-423.
- [14] B. Makhoukhi, M. Djab, M. Amine Didi, Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions, Journal of Environmental Chemical Engineering 3 (2015) 1384-1392.
- [15] V.K. Gupta, M. Sharma, R.K. Vyas, Hydrothermal modification and characterization of bentonite for reactive adsorption of methylene blue: An ESI-MS study, Journal of Environmental Chemical Engineering 3 (2015) 2172-2179.
- [16] S. Hong, C. Wen, J. He, F. Gan, Y.-S. Ho, Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite, Journal of Hazardous Materials 167 (2009) 630-633.
- [17] M.L. Cantuaria, A.F. de Almeida Neto, E.S. Nascimento, M.G.A. Vieira, Adsorption of silver from aqueous solution onto pre-treated bentonite clay: complete batch system evaluation, Journal of Cleaner Production 112, Part 1 (2016) 1112-1121.
- [18] L. Cottet, C.A.P. Almeida, N. Naidek, M.F. Viante, M.C. Lopes, N.A. Debacher, Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media, Applied Clay Science 95 (2014) 25-31.

- [19] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, Kinetic analysis of 2,4,5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution, *International Journal of Mineral Processing* 100 (2011) 72-78.
- [20] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, S. Sahnoun, C. Tiar, F. Gomri, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2,4,5-trichlorophenol, *Applied Clay Science* 90 (2014) 81-87.
- [21] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, Preparation and characterization of organo-montmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution, *Advanced Powder Technology* 22 (2011) 735-740.
- [22] B.H. Hameed, A.T.M. Din, A.L. Ahmad, Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 819-825.
- [23] B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff, Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dyes and Pigments* 75 (2007) 143-149.
- [24] N. Kannan, M.M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, *Dyes and Pigments* 51 (2001) 25-40.
- [25] N. JARROUX, *Les Biopolymères : Différentes Familles, Propriétés et Applications*, Ed. Techniques Ingénieur.
- [26] L. Rolland, *Propriétés physico-chimiques de capsules d'hydrogel à cœur liquide*, ESPCI ParisTech, 2013.
- [27] G.A.P. Juárez, M. Spasojevic, M.M. Faas, P. de Vos, Immunological and technical considerations in application of alginate-based microencapsulation systems, *Frontiers in bioengineering and biotechnology* 2 (2014).
- [28] A. HAUC, B. LARSEN, O. SMIDSRQ'D, Alkaline degradation of alginate, *Acta Chemica Scandinavica* 21 (1967) 2859-2870.
- [29] S.N. Pawar, K.J. Edgar, Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications, *Biomaterials* 33 (2012) 3279-3305.
- [30] E. Vandamme, S. De Baets, A. Steinbuchel, *Polysaccharides I: Polysaccharides and Prokaryotes (Biopolymers Series)*, 2002.
- [31] G.T. Grant, E.R. Morris, D.A. Rees, P.J.C. Smith, D. Thom, Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model, *FEBS Letters* 32 (1973) 195-198.
- [32] K. Kashima, M. Imai, Advanced membrane material from marine biological polymer and sensitive molecular-size recognition for promising separation technology, INTECH Open Access Publisher 2012.
- [33] A. Kelly, *Concise Encyclopedia of composite, Matériaux*, New York, «Nanocomposites 201 (1994).
- [34] V. Rocher, *Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique*, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2008. Thèse de doctorat.
- [35] G. Fundueanu, C. Nastruzzi, A. Carpov, J. Desbrières, M. Rinaudo, Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods, *Biomaterials* 20 (1999) 1427-1435.
- [36] V. Rocher, J.-M. Siaugue, V. Cabuil, A. Bee, Removal of organic dyes by magnetic alginate beads, *Water Research* 42 (2008) 1290-1298.
- [37] D. Serp, E. Cantana, C. Heinzen, U. Von Stockar, I. Marison, Characterization of an encapsulation device for the production of monodisperse alginate beads for cell immobilization, *Biotechnology and bioengineering* 70 (2000) 41-53.

- [38] Y. Zhao, M.T. Carvajal, Y.-Y. Won, M.T. Harris, Preparation of calcium alginate microgel beads in an electrodispersion reactor using an internal source of calcium carbonate nanoparticles, *Langmuir* 23 (2007) 12489-12496.
- [39] P. Eiselt, J. Yeh, R.K. Latvala, L.D. Shea, D.J. Mooney, Porous carriers for biomedical applications based on alginate hydrogels, *Biomaterials* 21 (2000) 1921-1927.
- [40] M.S. Hasnain, A.K. Nayak, M. Singh, M. Tabish, M.T. Ansari, T.J. Ara, Alginate-based bipolymeric-nanobioceramic composite matrices for sustained drug release, *International Journal of Biological Macromolecules* 83 (2016) 71-77.
- [41] J. Venkatesan, I. Bhatnagar, P. Manivasagan, K.-H. Kang, S.-K. Kim, Alginate composites for bone tissue engineering: A review, *International Journal of Biological Macromolecules* 72 (2015) 269-281.
- [42] M. George, T.E. Abraham, Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: Alginate and chitosan — a review, *Journal of Controlled Release* 114 (2006) 1-14.
- [43] B. Thu, P. Bruheim, T. Espevik, O. Smidsrød, P. Soon-Shiong, G. Skjåk-Bræk, Alginate polycation microcapsules: I. Interaction between alginate and polycation, *Biomaterials* 17 (1996) 1031-1040.
- [44] G. Gorrasi, V. Bugatti, V. Vittoria, Pectins filled with LDH-antimicrobial molecules: Preparation, characterization and physical properties, *Carbohydrate Polymers* 89 (2012) 132-137.
- [45] G. Annadurai, R.-S. Juang, D.-J. Lee, Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate, *Advances in Environmental Research* 6 (2002) 191-198.
- [46] R. Aravindhan, N.N. Fathima, J.R. Rao, B.U. Nair, Equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic black dye using calcium alginate beads, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 299 (2007) 232-238.
- [47] J.-P. Chen, Y.-S. Lin, Decolorization of azo dye by immobilized *Pseudomonas luteola* entrapped in alginate-silicate sol-gel beads, *Process Biochemistry* 42 (2007) 934-942.
- [48] Y.S. Jeon, J. Lei, J.-H. Kim, Dye adsorption characteristics of alginate/polyaspartate hydrogels, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14 (2008) 726-731.
- [49] L.-F. Wang, J.-W. Rhim, Preparation and application of agar/alginate/collagen ternary blend functional food packaging films, *International Journal of Biological Macromolecules* 80 (2015) 460-468.
- [50] M.R. Corbo, A. Bevilacqua, B. Speranza, B. Di Maggio, M. Gallo, M. Sinigaglia, Use of alginate beads as carriers for lactic acid bacteria in a structured system and preliminary validation in a meat product, *Meat Science* 111 (2016) 198-203.
- [51] A.F. Hassan, A.M. Abdel-Mohsen, M.M.G. Fouda, Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption, *Carbohydrate Polymers* 102 (2014) 192-198.
- [52] A.F. Hassan, A.M. Abdel-Mohsen, H. Elhadidy, Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads, *International Journal of Biological Macromolecules* 68 (2014) 125-130.
- [53] Y. Li, K. Sui, R. Liu, X. Zhao, Y. Zhang, H. Liang, Y. Xia, Removal of Methyl Orange from Aqueous Solution by Calcium Alginate/Multi-walled Carbon Nanotubes Composite Fibers, *Energy Procedia* 16, Part B (2012) 863-868.
- [54] P. Geetha, M.S. Latha, M. Koshy, Biosorption of malachite green dye from aqueous solution by calcium alginate nanoparticles: Equilibrium study, *Journal of Molecular Liquids* 212 (2015) 723-730.
- [55] M. Auta, B.H. Hameed, Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue, *Chemical Engineering Journal* 198-199 (2012) 219-227.

- [56] M. Auta, B.H. Hameed, Acid modified local clay beads as effective low-cost adsorbent for dynamic adsorption of methylene blue, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 1153-1161.
- [57] M. Lezehari, J.-P. Basly, M. Baudu, O. Bouras, Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranin) from aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 366 (2010) 88-94.
- [58] A. Hassani, R.D.C. Soltani, S. Karaca, A. Khataee, Preparation of montmorillonite–alginate nanobiocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous phase: Isotherm, kinetic and experimental design approaches, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 1197-1207.
- [59] A.A. Oladipo, M. Gazi, Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: Optimization and modelling using non-linear regression technique, *Journal of Water Process Engineering* 2 (2014) 43-52.
- [60] M.F. Abou Taleb, D.E. Hegazy, S.A. Ismail, Radiation synthesis, characterization and dye adsorption of alginate–organophilic montmorillonite nanocomposite, *Carbohydrate Polymers* 87 (2012) 2263-2269.
- [61] L. Yang, X. Ma, N. Guo, Sodium alginate/Na⁺-ectorite composite microspheres: Preparation, characterization, and dye adsorption, *Carbohydrate Polymers* 90 (2012) 853-858.
- [62] Y.-B. Lin, B. Fugetsu, N. Terui, S. Tanaka, Removal of organic compounds by alginate gel beads with entrapped activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 120 (2005) 237-241.
- [63] N.M.C.P.M.B. Grégorio CRINI, Traitement des eaux par du chitosane : intérêts, méthodes et perspectives, Ed. Techniques Ingénieur.
- [64] F. Shahidi, J.K.V. Arachchi, Y.-J. Jeon, Food applications of chitin and chitosans, *Trends in food Science & technology* 10 (1999) 37-51.
- [65] C. Chatelet, O. Damour, A. Domard, Influence of the degree of acetylation on some biological properties of chitosan films, *Biomaterials* 22 (2001) 261-268.
- [66] M.R. Kumar, Chitin and chitosan fibres: A review, *Bulletin of Materials Science* 22 (1999) 905-915.
- [67] J. Brugnerotto, J. Lizardi, F. Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbrieres, M. Rinaudo, An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization, *Polymer* 42 (2001) 3569-3580.
- [68] M.R. Kasaai, J. Arul, S.L. Chin, G. Charlet, The use of intense femtosecond laser pulses for the fragmentation of chitosan, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 120 (1999) 201-205.
- [69] L. Heux, J. Brugnerotto, J. Desbrieres, M.-F. Versali, M. Rinaudo, Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan, *Biomacromolecules* 1 (2000) 746-751.
- [70] G.G. Maghami, G.A. Roberts, Evaluation of the viscometric constants for chitosan, *Die Makromolekulare Chemie* 189 (1988) 195-200.
- [71] R.H. Chen, J.R. Chang, J.S. Shyur, Effects of ultrasonic conditions and storage in acidic solutions on changes in molecular weight and polydispersity of treated chitosan, *Carbohydrate Research* 299 (1997) 287-294.
- [72] B.Y. Yang, R. Montgomery, Degree of acetylation of heteropolysaccharides, *Carbohydrate research* 323 (1999) 156-162.
- [73] G. Crini, P.M. Badot, É. Guibal, Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application, Presses universitaires de Franche-Comté 2009.
- [74] Y.Y. Liang, L.M. Zhang, W. Jiang, W. Li, Embedding Magnetic Nanoparticles into Polysaccharide-Based Hydrogels for Magnetically Assisted Bioseparation, *ChemPhysChem* 8 (2007) 2367-2372.
- [75] L.N. Robinson, *Water Resources Research Progress*, Nova Science Publishers 2008.

- [76] V.L. Gonçalves, M. Laranjeira, V.T. Fávere, R.C. Pedrosa, Effect of crosslinking agents on chitosan microspheres in controlled release of diclofenac sodium, *Polímeros* 15 (2005) 6-12.
- [77] G. Crini, P.-M. Badot, M.-C. Nadia, Traitement des eaux par du chitosane-Intérêts, méthodes et perspectives, *Technique de l'Ingénieur* (2009) 1-13.
- [78] A. Di Martino, M. Sittinger, M.V. Risbud, Chitosan: A versatile biopolymer for orthopaedic tissue-engineering, *Biomaterials* 26 (2005) 5983-5990.
- [79] V.R. Sinha, A.K. Singla, S. Wadhawan, R. Kaushik, R. Kumria, K. Bansal, S. Dhawan, Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs, *International Journal of Pharmaceutics* 274 (2004) 1-33.
- [80] S. Chirkov, The antiviral activity of chitosan (review), *Applied Biochemistry and Microbiology* 38 (2002) 1-8.
- [81] D. Zeng, J. Wu, J.F. Kennedy, Application of a chitosan flocculant to water treatment, *Carbohydrate Polymers* 71 (2008) 135-139.
- [82] M. Auta, B.H. Hameed, Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue, *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 352-361.
- [83] S. Verbych, M. Bryk, M. Zaichenko, Water treatment by enhanced ultrafiltration, *Desalination* 198 (2006) 295-302.
- [84] Z. Bekçi, C. Özveri, Y. Seki, K. Yurdakoç, Sorption of malachite green on chitosan bead, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 254-261.
- [85] A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, A.G.P. dos Santos, J.A. Mota, V.P. de Almeida, Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 380-386.
- [86] M.-S. Chiou, P.-Y. Ho, H.-Y. Li, Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads, *Dyes and Pigments* 60 (2004) 69-84.
- [87] L. Zhang, P. Hu, J. Wang, Q. Liu, R. Huang, Adsorption of methyl orange (MO) by Zr (IV)-immobilized cross-linked chitosan/bentonite composite, *International Journal of Biological Macromolecules* 81 (2015) 818-827.
- [88] P. Monvisade, P. Siriphannon, Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption, *Applied Clay Science* 42 (2009) 427-431.
- [89] L. Wang, A. Wang, Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 979-985.
- [90] G. Crini, P.-M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Progress in Polymer Science* 33 (2008) 399-447.

Chapitre 2

Chapitre 2: Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous présenterons les matériaux adsorbants (argile, charbon actif, alginate, chitosane) ainsi que le protocole de synthèse des billes d'alginate, de chitosane et des billes composites. Ces adsorbants ont été caractérisés par différentes techniques (le point isoélectrique (PZC), La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersive en énergie (EDX), la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), La méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) et la technique d'adsorption. Les adsorbants synthétisés ont été testés en système batch et en lit fixe.

2.1. Matériaux utilisés

2.1.1. La bentonite

L'argile utilisée est une bentonite algérienne provenant du gisement de Hammam Boughrara, Maghnia en Algérie, elle a été fournie par l'entreprise nationale des substances Utiles et des Produits Non Ferreux (ENOF), elle a été broyée puis tamisée à une taille de particules comprise entre 20 μm et 45 μm , l'argile brute a été utilisée dans la synthèse des billes composites alginate- bentonite, alginate –bentonite- charbon actif et chitosane-bentonite. La composition chimique de la bentonite a été déterminée par fluorescence des rayons X (XRF) au centre de recherches pétrographiques et géochimiques (C.R.P.G) de Nancy [1]. Les échantillons ont été préalablement étuvés à 110°C, l'eau qui n'est pas directement liée aux cations compensateurs est donc éliminée, la perte au feu reflète alors les propriétés d'hydratation des cations interfoliaires. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux 2.1 et 2.2 pour les oxydes métalliques et les traces respectivement.

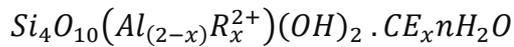
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	CO ₂ to t	H ₂ O+	H ₂ O-	Total	Li ppm	Cu ppm	Zn ppm
54.75	17.16	1.67	0.03	0.03	4.31	0.68	1.29	0.78	0.05	0.02	0.29	5.85	12.30	99.21	165	4	47

Tableau 2. 1. Les oxydes métalliques

Tableau 2. 2. Eléments traces en ppm.

Ba	Be	Co	Cr	Cu	Ga	Nb	Ni	Rb	Sc	Sr	Th	V	Y	Zn	Zr
54.75	17.16	1.67	0.03	0.03	4.31	0.68	1.29	0.78	0.05	0.02	0.29	5.85	12.30	99.21	165

Sa formule chimique générale pour la demi maille est donnée par :



Le rapport $SiO_2/Al_2O_3 = 3.19$

2.1.2. Le charbon actif

Le charbon actif utilisé au cours de cette étude est un produit commercial, de type hydroarco C fourni par Norit Nederland. Sa surface BET est de l'ordre de 407.7 m²/g. Le charbon actif a été utilisé dans la synthèse des billes composites- alginate- charbon actif et alginate- bentonite -charbon actif.

2.1.3. L'alginate de sodium

L'alginate de sodium utilisé dans ce travail est fourni par R&M Chemicals, R&M Marketing Essex, UK, de formule chimique C₆H₇O₆Na, elle a été utilisée pour synthétiser les billes d'alginate de calcium et les différents composites à l'aide du chlorure de calcium qui est fourni par R&M Chemicals, R&M Marketing Essex, UK de formule chimique CaCl₂.

L'alginate de sodium (ou polymannuronate sodique), est un polymère, c'est-à-dire, une longue molécule extraite d'algues brunes séchées (*Laminaria Macrocystis*), constituée par la répétition régulière d'unités appelées monomères (de formule brute NaC₆H₇O₆) reliées entre elles pour former une chaîne. Ces monomères étant des sucres, l'alginate est donc un polysaccharide (M # 240 000 g/mol) composé d'acide D-mannuroniques et L-glucuroniques. L'alginate de sodium se présente sous forme de poudre blanche à blanc crème, inodore et sans saveur, très soluble dans l'eau. L'alginate de sodium est donc une longue chaîne comportant beaucoup de charges négatives par la présence de groupements carboxyles CO₂⁻ dont la charge est contrebalancée par la charge positive de l'ion sodium Na⁺ afin d'avoir une molécule neutre.

Le **chlorure de calcium**, est un sel de calcium. C'est un produit anhydre et il est recherché pour ses qualités exothermiques. Sa formule chimique est CaCl₂, Il est déliquescent et très soluble dans l'eau. C'est un sel solide à la température ambiante, qui se comporte comme un sel d'halogénure typique, avec notamment une bonne conductivité électrique à

l'état liquide et des liaisons chimiques ioniques. Souvent, il est utilisé comme réticulant de l'alginate.

2.1.4. Le Chitosane

Le Chitosane utilisé est fourni par Marine Bio Resources Co, Ltd, Thaïlande (shrimp chitosane) de 2 mm de taille de la particule, il a été utilisé pour synthétiser les billes de chitosane et les billes composites de chitosane-bentonite à l'aide de l'acide acétique (CH_3COOH , Merck chemical company), d'hydroxyde de sodium (NaOH , R&M chemicals) et l'épichlorohydrine ($\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{C}$, Fluka analytical).

Le chitosane est un aminopolysaccharide d'origine biologique : c'est un copolymère linéaire composé d'unités monomériques de D-glucosamine et de N-acétyl – D- glucosamine. Ce biopolymère est caractérisé par son degré d'acétylation (DA) ou, selon les auteurs par son degré de désacétylation (DD).

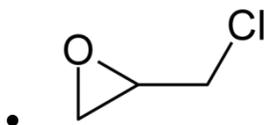
Le chitosane a attiré l'attention de beaucoup de chercheurs à cause de la présence des groupes hydroxyles et amino. Le chitosane a des caractéristiques uniques comme une réactivité élevée, une stabilité chimique, un comportement excellent en chélation et une affinité élevée envers les polluants. Le chitosane (Cs) a fait l'objet de larges applications qui dépendent de ces propriétés physiques, chimiques et biologiques. Les principaux domaines d'application sont en agriculture, l'eau propre et le traitement de l'eau usée, l'industrie de l'alimentation, les cosmétiques, les sanitaires, la biomédecine et la pharmacie, les textiles et la technologie du papier. Les modifications du chitosane par différentes techniques physiques et chimiques ont été reportées en littérature. Le chitosane peut être facilement modifié par utilisation de la réactivité du groupe amino primaire et des groupes hydroxyles primaires et secondaires. Les performances en adsorption du chitosane peuvent être améliorées par modification chimique de la chitosane via les techniques de protonation, de carboxylation et de greffage.

Pour prévenir la dissolution du chitosane, il peut être nécessaire de procéder à une réticulation du polymère. Divers agents réticulant ont été expérimentés. Dans notre cas, nous avons utilisé l'épichlorohydrine.

L'épichlorohydrine

Ces propriétés physico-chimiques sont :

- Formule : C_3H_5ClO
- Densité : $1,18 \text{ g/cm}^3$
- Masse molaire : $92,52 \text{ g/mol}$
- Point d'ébullition : $117,9 \text{ }^\circ\text{C}$
- Point de fusion : $-25,6 \text{ }^\circ\text{C}$



2.2. Synthèse des matériaux adsorbants

2.2.1. Synthèse des billes d'alginate

2.2.1.1. Les billes d'alginate de calcium

La solution d'alginate est préparée en versant progressivement 2 g d'alginate de sodium dans 100 ml d'eau désionisée sous agitation pendant 1 h jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène à 30°C . L'agitation est arrêtée quelques instants afin de permettre aux éventuelles bulles d'air de s'éliminer de la solution visqueuse obtenue.

Pour la formation des billes, une synthèse par extrusion a été mise en œuvre est largement décrite dans la littérature[2].

Une burette a été utilisée pour préparer les billes de façon continue (figure 2.1), un mélange contenant l'alginate de sodium est introduit goutte à goutte dans un bain de chlorure de calcium CaCl_2 à 4% (4g de chlorure de calcium dans 100 ml d'eau désionisée) sous agitation mécanique (figure 2.1). Le mélange (billes d'alginate et solution de chlorure de calcium) est laissé au repos pour un temps de maturation de 24 h, durée largement suffisante pour une gélification complète. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume interne de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant à travers la surface de la bille en formation. Cette méthode conduit à la formation des billes de taille millimétrique ce qui permettra d'encapsuler facilement les différents matériaux envisagés.

Lorsque l'alginate de sodium rencontre du calcium, les ions calcium Ca^{2+} déplacent les ions sodium (ils prennent leur place). Les ions calcium étant divalents (doublement chargés positivement) chaque ion calcium peut interagir avec deux charges négatives donc deux groupements CO_2^- et il y a donc formation d'un réseau, une polymérisation puisque les ions calcium permettent de « lier » deux chaînes d'alginate entre elle. Cette polymérisation des

chaînes d'alginate crée le gel, le liquide contenant l'alginate devient épais, il durcit et c'est ainsi que se forme une peau souple à la surface de notre sphère.

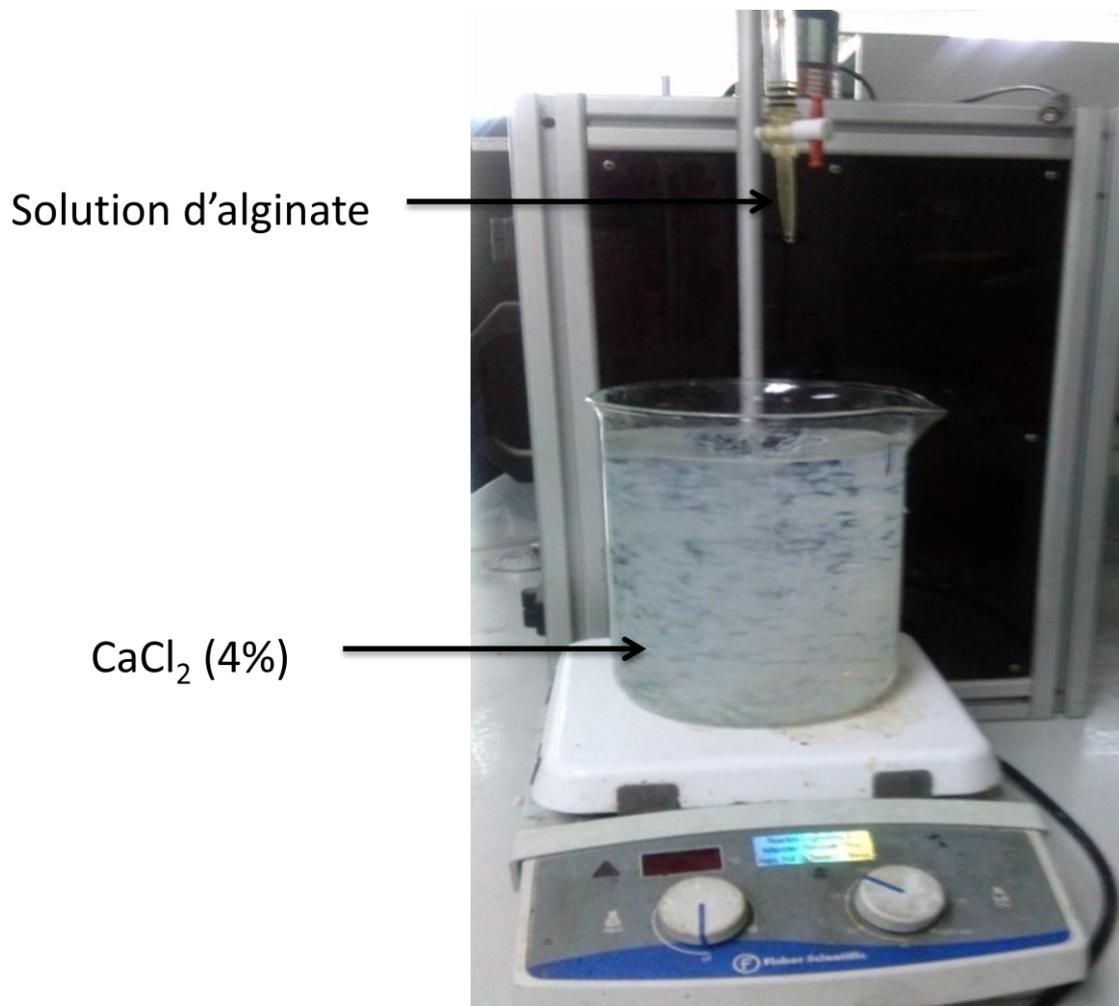


Figure 2. 1 Montage expérimental pour la synthèse des billes d'alginate

Après maturation, les billes sont filtrées, l'excès de chlorure de calcium a été éliminé par lavage plusieurs fois avec de l'eau désionisée. Après lavage, Les billes lavées ont été ensuite séchées pendant 48 h à température ambiante ($30\pm 5^{\circ}\text{C}$) et stockées dans un flacon propre (figure2.2).

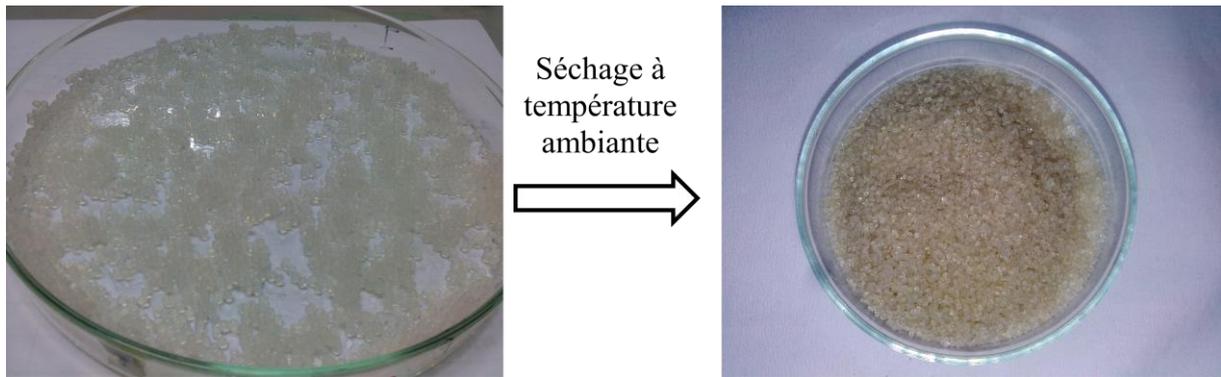


Figure 2. 2 les billes d'alginate de calcium avant et après séchage

2.2.2. Synthèse des composites

2.2.2.1. Les billes bentonite- alginate de calcium

Pour la préparation des billes mixtes bentonite - alginate, en versant 2 g d'alginate de sodium dans 100 ml d'eau désionisée sous agitation pendant 1 h jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Une masse d'argile de 2g est ajoutée lentement dans le mélange homogène qui est maintenu sous agitation rapide. Pour former les billes, le mélange homogène argile-alginate est ensuite introduit de la même manière décrite précédemment pour l'intrusion des billes d'alginate (figure 2.1). En versant goutte à goutte ce mélange dans la solution de CaCl_2 . Les billes ont été ensuite séchées à température ambiante (figure 2.3).

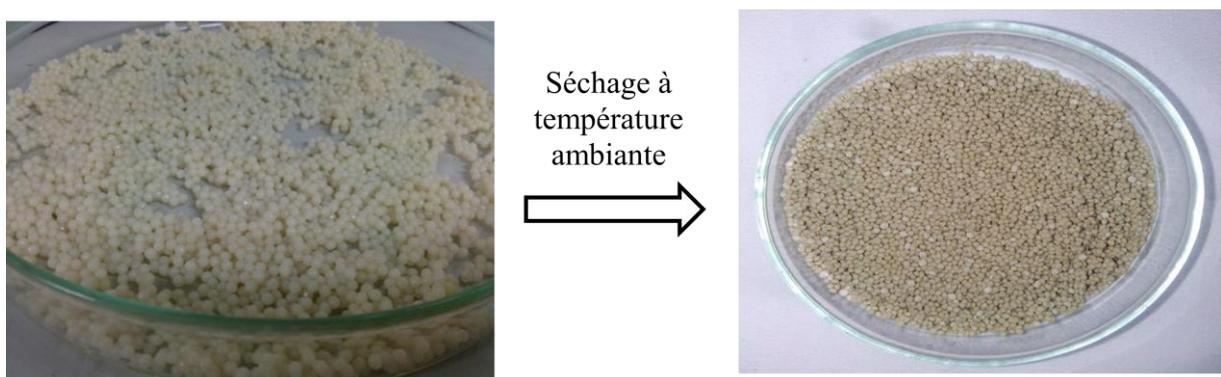


Figure 2. 3 Les billes bentonite-alginate de calcium avant et après séchage

2.2.1.2. Les billes charbon actif -alginate de calcium

Pour ce matériau, nous avons suivi le même protocole que précédemment. Une masse de charbon actif de 2g est ajoutée lentement dans le mélange homogène d'alginate (2g/100mL) sous agitation. Ensuite, ce mélange de charbon-alginate a été introduit goutte à goutte par l'intermédiaire d'une burette dans une solution de CaCl_2 à 4% qui sert comme réticulant. Après maturation, les billes sont filtrées, lavées, séchées et conservées (figure 2.4).

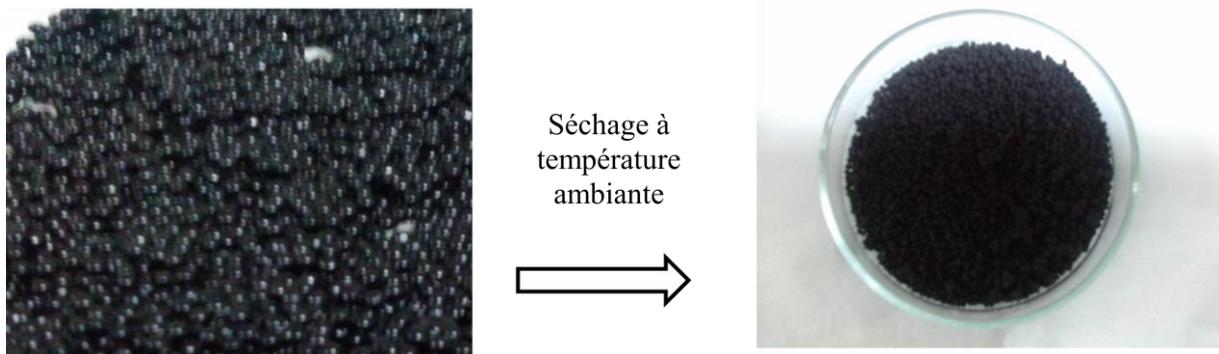


Figure 2. 4 Les billes charbon actif-alginate de calcium avant et après séchage.

2.1.2.1.3. Les billes bentonite-charbon actif –alginate de calcium

Ce matériau composite à 03 constituants a été synthétisé de la manière suivante :

- On verse 2g d'alginate de sodium dans 100 mL d'eau désionisée sous agitation pendant 1h jusqu'à la formation d'un mélange homogène.
- Des masses de 2g de bentonite et de charbon actif chacune sont ajoutées lentement au mélange précédent sous agitation permanente.
- Le mélange charbon actif-bentonite-alginate est ajoutée goutte à goutte à la solution de CaCl_2 à 4% pour l'intrusion des billes. Les billes obtenues sont séchées à température ambiante et stockées (figure 2.5).

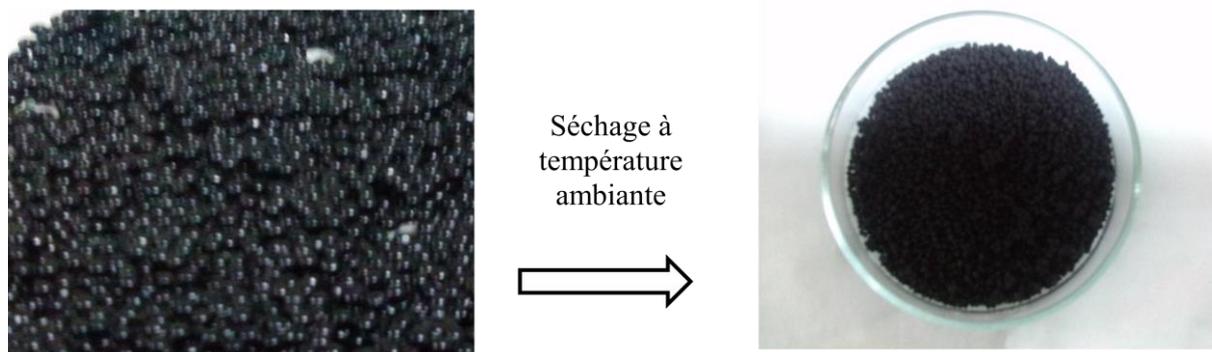


Figure 2. 5 Les billes bentonite- charbon actif-alginate de calcium avant et après séchage

2.2.3. Synthèse des billes de chitosane

2.2.2.3.1. Les billes de chitosane

Pour préparer les billes de chitosane nous avons solubilisé 2 g de chitosane dans 150 ml d'une solution d'acide acétique 5% (v/v) à température ambiante. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 h, l'agitation est arrêtée quelques instants afin de permettre aux éventuelles bulles d'air de s'éliminer de la solution visqueuse obtenue.

Pour la formation des billes, nous avons précipité le gel homogène goutte à goutte à l'aide d'une burette dans 500 ml d'une solution de NaOH (1M) sous agitation mécanique pour éviter la coalescence des billes pendant 24 h.

On obtient des billes qui sont filtrées et lavées à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit neutre entre (6-7). Les billes de chitosane ont été réticulées avec 125 mL de 1%(v/v)d'une solution épichlorhydrine (ECH), et ensuite placées dans un bain-marie agité (130 rpm) à 50°C pendant 6 h, la même méthode a été utilisée par M. Auta, B.H. Hameed [3].

Les billes sont ensuite séchées par refroidissement, on les met dans le congélateur pendant 24 h jusqu'à l'obtention d'une congélation totale pour assurer la porosité des adsorbants, et ensuite on les met dans un lyophilisateur (TELSTAR Cryodos, séchage à froid sous vide) à -47°C et sous un vide situé aux environs de $1.2 \cdot 10^{-3}$ mbar pendant 24 h jusqu'au séchage complet des billes (Figure 2.6).

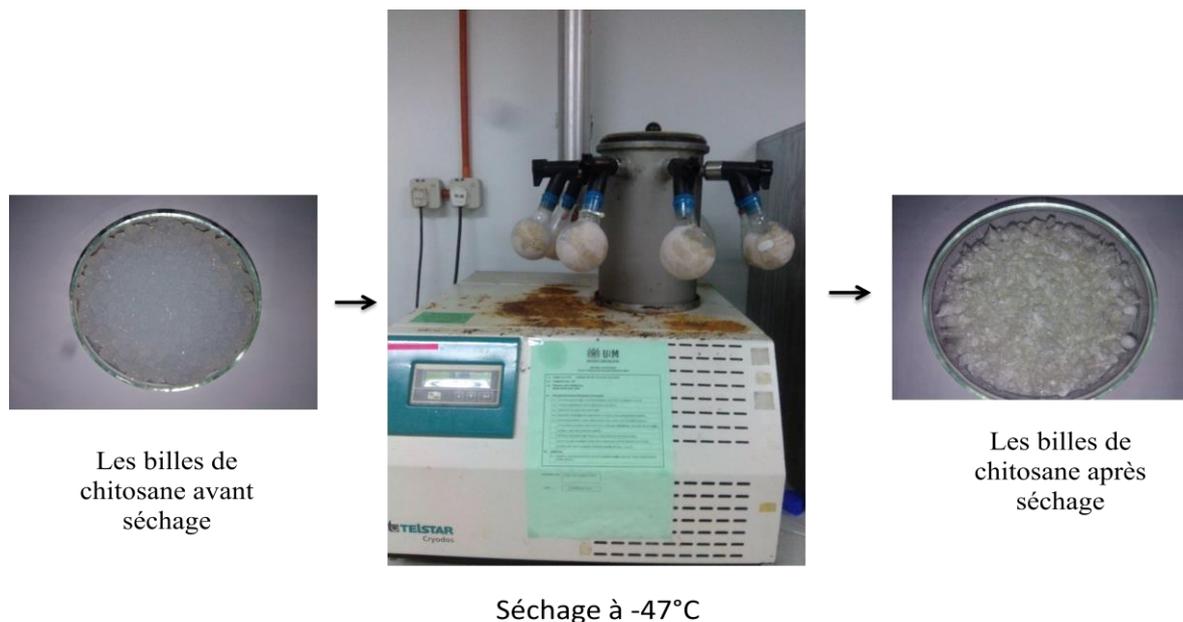


Figure 2. 6 Système de séchage des billes de chitosane.

2.2.3.2. Les billes de bentonite-chitosane

La même procédure a été appliquée. Une masse de 2g de chitosane ont été solubilisée dans un volume de 150 mL d'acide acétique à 5% (V/V) à température ambiante après agitation d'une heure, une masse d'argile est ajoutée au mélange de chitosane sous agitation pendant 24h. Ensuite, ce mélange a été introduit goutte à goutte dans une solution de NaOH pour neutraliser l'acide en excès de l'acide acétique. Les billes de gel de bentonite-chitosane obtenues ont été filtrées, lavées et réticulées par 125mL d'épichlorohydrine. A la fin de cette opération, les billes ont été mises dans un bain marie à 50°C et agitées à 130rpm pendant 6h (figure 2.7).

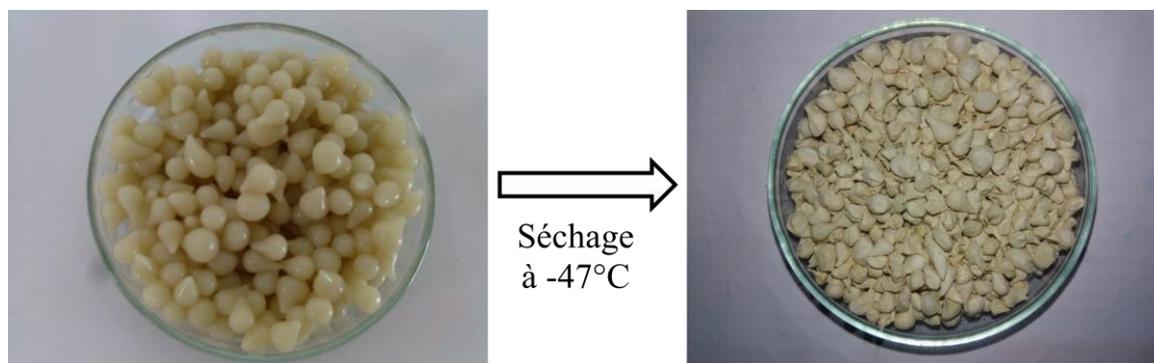
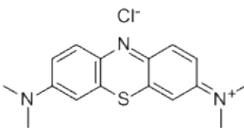
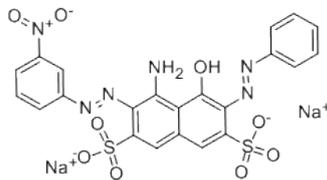


Figure 2. 7 Les billes de bentonite-chitosane avant et après séchage.

2.3. Les polluants

Pour déterminer les capacités d'adsorption des billes mixtes et des matériaux (argile, charbon actif, alginate, chitosane) vis-à-vis de polluants organiques, nous avons choisi d'utiliser deux colorants commerciaux comme molécules modèles : le bleu de méthylène (BM), chargé positivement et l'acide bleu 29 (AB29), chargé négativement. Ils présentent tous les deux une structure polycyclique aromatique. Le tableau 3.2 présente leurs caractéristiques.

Tableau 2. 3. Caractérisations physico-chimiques des colorants utilisés.

	Bleu du Méthylène	Acide bleu 29
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	$C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$
Nom IUPAC	chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium	Poly Naphthalene Sulphonates superplasticizer
Masse molaire (g/L)	319.85	616.49
Solubilité dans l'eau à 20°C (g/L)	50	20
La structure chimique		
λ (longueur d'onde)(nm)	665	602

2.4. Techniques de caractérisation des matériaux

2.4.1. Détermination du point isoélectrique

La connaissance de ce paramètre est très importante dans la connaissance du mécanisme d'interaction des surfaces solides avec les solutions aqueuses.

Pour déterminer les propriétés d'adsorption de nos adsorbants, il est primordial de connaître le point isoélectrique qui est défini comme étant le pH où les charges positives sont égales aux charges négatives. Sa détermination repose sur les étapes suivantes :

1. Préparation des solutions à différents pH initiaux allant de 2 à 12, leur pH a été ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0.1M.
2. Mise en contact des masses (des différents adsorbants) de 0.1g avec 100 ml des solutions sous agitation pendant 24h. Puis, le pH des solutions a été mesuré.

2.4.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est essentiellement utilisée pour déterminer les différences d'énergies entre les différents états vibrationnels des molécules pour identifier des composés par comparaison de leurs spectres avec ceux d'échantillons authentiques [4].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des adsorbants a été réalisée en pastilles de KBr dans le domaine de 4000 à 400 cm^{-1} avec 4 cm^{-1} de résolution utilisant le spectromètre infrarouge Perkin-Elmer Spectrum GX.

La préparation des échantillons consiste à mélanger quelques milligrammes (2 mg) de capsules séchées préalablement à 60 °C et finement broyées avec 200 mg de KBr. Le mélange est comprimé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse.

2.4.3. La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersive en énergie (EDX)

La morphologie de surface et de l'analyse élémentaire des adsorbants ont été déterminées par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS ou EDX) en utilisant l'équipement Zeiss (Modèle Supra 35 VP, Allemagne). Ces analyses ont été réalisées en Malaisie.

2.4.4. Mesures texturales

2.4.4.1. La théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET)

La surface BET a été déterminée par la méthode d'adsorption-désorption de N₂ en utilisant un système automatisé Micromeritics ASAP 2020 superficie analyseur à 77 K. Afin d'éliminer les molécules d'eau ou de dioxyde de carbone de la surface des particules, les échantillons ont été dégazés à 20 ° C pendant 2 h avant l'analyse BET.

Le principe de cette méthode est de mesurer la quantité de molécules d'azote physisorbée à la surface des particules à la température de l'azote liquide. Le traitement mathématique de l'isotherme d'adsorption par la méthode BET, mise au point par Brunauer, Emmett et Teller [5] , permet de calculer l'aire spécifique des poudres en connaissant les dimensions d'une molécule de gaz et en faisant l'hypothèse que le gaz est adsorbé sur une monocouche.

2.4.4.1.2. La mesure

a) Détermination de la surface spécifique[6, 7]

On utilise en pratique l'expression linéaire dans le domaine de formation de la monocouche (0.05 < P/P₀ < 0.35) :

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C P_0} P \quad (1)$$

V est le volume de gaz adsorbé par 1g de solide sous la pression P ,

V_m est le volume nécessaire pour former la monocouche

Le tracé de $P/V (P_0-P)$ en fonction de P/P_0 permet d'accéder à $V_m = 1 / (\alpha + \beta)$ et

$C = (\alpha / \beta) + 1$ avec α : pente et β : ordonnée à l'origine de la droite.

$$C = \exp\left(\frac{Q_1 - Q_2}{RT}\right) \quad (2)$$

Q_1 : chaleur d'adsorption de la première couche, Q_2 : chaleur latente de liquéfaction, R : constante des gaz parfaits, T : température (K).

Si $C \gg 1$: affinité plus importante de l'adsorbat pour la surface.

Si $C \ll 1$: affinité plus importante de l'adsorbat pour lui-même.

La surface BET est alors calculée à l'aide de la formule :

$$S_{BET} \left(\frac{m^2}{g} \right) = \frac{V_m N}{V_M m} \times A \times 10^{-20} \quad (3)$$

Avec :

m masse du solide analysé,

A aire occupée par une molécule d'adsorbat (16.2 \AA^2 pour N_2),

N nombre d'Avogadro = $6.023 \cdot 10^{23}$

V_M volume molaire ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$)

Dans le cas de l'azote, l'équation(3) devient :

$$S_{BET} (m^2/g) = 4.35 V_m \quad (4)$$

2.4.4.3. Estimation des surfaces externes (t plot de De Boer)

Hasely, De Boer, et ses collègues ont développé la méthode t-plot[8] . La méthode est basée sur le concept, introduit par Frenkel-Halsey-Hill [9], qui stipule qu'il est possible de calculer t , ce qui est la largeur (en [Angström]) de l'épaisseur de la couche adsorbée ou multicouche sous forme de film collé de liquide sur la surface solide.

Méthode t-plot consiste à porter graphiquement la quantité adsorbée en fonction de l'épaisseur statistique de la couche d'adsorbat fixée par un corps de même nature mais non poreux. Si l'adsorbant utilisé ne comporte pas de micropores, cette représentation graphique, qui par principe doit être linéaire, passera par l'origine, si par contre le solide étudié est microporeux, la droite coupera l'axe des ordonnées à une valeur du volume adsorbé qui sera directement liée au volume microporeux, alors l'intersection avec l'axe des ordonnées nous permet de déduire la valeur du volume microporeux. De plus, la pente de cette droite (notée $s(t)$) permettra d'avoir accès directement à la surface externe développée $[a(t)]$ c'est-à-dire à une surface externe équivalent à un adsorbant non microporeux par la relation :

$$s(t) = \frac{a(t)}{\left(\frac{M}{\rho}\right)} \quad (5)$$

Dans le cas de N_2 adsorbé à 77 K, $M=28 \text{ g/mol}$ et $\rho = 0,809 \text{ g/cm}^3$. La surface externe se calcule donc, à partir de la pente de la droite observée, par la relation :

$$a(t) = 0.0346 \left[\frac{s(t)}{\mu.\text{mol.g}^{-1} .\text{nm}^{-1}} \right] \quad (6)$$

Alors par la méthode t-plot, et à partir des graphes représentant la quantité de gaz adsorbée en fonction de l'épaisseur statistique de la couche d'adsorbat, on peut calculer le volume microporeux et la surface externe. Si on a $S_{\text{BET}} - a(t) \neq 0$ [1], la différence des deux valeurs d'aire spécifique peut s'interpréter par l'existence d'une microporosité. Les valeurs de l'épaisseur ' t ' peuvent être obtenues, pour chaque pression relative d'équilibre P/P_0 , à l'aide des équations suivantes :

- L'équation de Harkins et Jura :

$$t(A^0) = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log(p/p^0)} \right]^{0.5} \quad (7)$$

- L'équation de Halsey, appelée aussi de Frenkel, Halsey et Hill (FHH) :

$$t(A^0) = 0.354 \left[\frac{-5}{\log(p/p^0)} \right]^{0.333} \quad (8)$$

2.4.4.4. Distribution en taille des pores (méthode de Barrett, Joyner et Halenda (méthode BJH))

2.4.4.4.1. Étude des pores

La classification de la taille des pores établis par IUPAC reflète parfaitement la gamme de tailles de pores, les pores sont classés selon leur taille en trois types de pores :

- microporeux : inférieure à 2 nm.
- mésoporeux : entre 2 et 50 nm.
- Macroporeux : *supérieure* à 50 nm.

a) Etude des solides mésoporeux (2 nm < taille des pores < 50 nm)

L'étude de ce type de solides est étroitement liée au phénomène de condensation capillaire et a son expression quantitative donnée par l'équation de KELVIN qui relie la pression de condensation P_0 de l'adsorbat au rayon du pore r_p :

$$\ln \frac{P_0}{P} = [-f \delta V_m \cdot \cos\theta] / r_p RT . \quad (9)$$

δ : tension superficielle de l'adsorbat à la température T ;
 θ : angle de contact (pris égal à zéro) ;
R : constantes des gaz parfaits,
f: facteur de forme (dépend de la forme du ménisque)
V volume molaire du liquide (condensat)
 r_p : rayon du pore.

$$r_p = \frac{2V_L}{S_{BET}} \quad \text{et} \quad r_p = r_K + t ;$$

r_K : rayon de Kelvin
t: épaisseur adsorbée.

b) Etude des solides microporeux (taille des pores inférieure à 2nm)

Les méthodes de calcul des distributions de pore dans le domaine microporeux sont encore soumises à de nombreuses controverses et différentes 'école' s'affrontent, notamment sur la nature de la phase adsorbée dans les micropores. En effet, les interactions adsorbat-adsorbant dans ce type de solides sont telles que l'adsorbat n'a plus les propriétés de la phase liquide, en termes de densité notamment, de sorte que la condensation capillaire et l'équation de kelvin deviennent non applicables.

c) Volume poreux total (règle de Gurvitch)

On considère la quantité adsorbée entre la pression relative P/P_0 , où se termine la boucle d'adsorption et la valeur de $P/P_0=0.99$.

Comme l'état adsorbé est liquide, le volume poreux est égal à

$$V_p = \frac{a_{\max}(g/g)}{\rho(g/cm^3)} \quad (\text{Règle de Gurvitch}) \quad (10)$$

V_p : volume total des pores ; ρ : masse volumique du liquide ($\rho=0.809 \text{ g/cm}^3$) ; souvent on prend a_{\max} pour $P/P_0=0.95$

Elle suppose que le solide est très poreux, de telle façon que la quantité adsorbée sur la surface externe est négligeable, seule la quantité adsorbée dans les pores est considérée.

d) Distribution de rayon des pores

Le calcul a été effectué automatiquement à partir des isothermes. Il existe différentes méthodes ; parmi ces méthodes, la méthode BJH a été appliquée dans ce travail. On utilise les courbes de désorption (pores en lamelles).

Le tracé de $\frac{dV}{d \log D} = f(d)$ donne la courbe de distribution poreuse.

2.5. Spectrophotométrie UV-visible

2.5.1. Principe

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée pour doser les molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 200nm - 800nm. Cette technique sera utilisée pour déterminer les concentrations des colorants employés comme modèles de polluants organiques (le bleu de méthylène et l'acide bleu 29).

Deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse de chaque faisceau. L'absorbance A de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation suivante :

$$A = -\ln_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (11)$$

I_0 est l'intensité du faisceau de référence et I l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

La concentration en colorant est déduite de l'absorbance à l'aide de la loi de Beer- Lambert montré dans l'équation suivante :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (12)$$

ε ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire, propre à chaque élément, et l (cm) la longueur d'onde traversée. La quantité $\varepsilon \cdot l$ est déterminée par un étalonnage aux longueurs d'onde l sélectionnées avant chaque série de mesure.

2.5.2. Conditions expérimentales

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé au cours de cette étude pour déterminer la concentration des colorants utilisés est un SHIMADZU UV/Vis 1601. Son détecteur est saturé pour une absorbance supérieure à 3 : il est donc nécessaire de diluer les échantillons les plus concentrés avant leur dosage. La longueur d'onde est fixée au maximum d'absorbance à 665 nm pour le bleu de méthylène et 602nm pour l'acide bleu 29. Les cuves utilisées pour les mesures ont une longueur de 1 cm.

Pour calculer la concentration des colorants, on utilise les courbes d'étalonnages. On commence par établir une droite d'étalonnage (Absorbance (DO) = f(C)) à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser, pour un pH neutre. A partir de cette courbe on obtient sa concentration directement dans notre programme (UV Probe Ver.2.32). Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées.

2.6. Etude d'adsorption

2.6.1. L'adsorption discontinue

2.6.1.1. Cinétique d'adsorption

Les capacités d'adsorption des différents adsorbants utilisés pour les deux colorants BM et AB29 sont déterminées en réacteur discontinu. Le principe expérimental de ce protocole consiste à placer une masse d'adsorbant précisé dans des flacons en verre de 250 mL contenant des volumes identiques de 200 mL des colorants étudiés avec des concentrations initiales variant de 25 mg/L à 500 mg/L. Ces flacons sont fermés et soumis dans un bain d'eau agitateur à une vitesse d'agitation de 130 rpm à trois températures différentes (30, 40 et 50°C) (figure 2.8).

Des prélèvements à des intervalles de temps définis sont effectués. Les concentrations résiduelles en colorant ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible selon la méthode décrite précédemment.



Figure 2. 8 Photographie d'agitateur thermostaté.

2.6.1.2. Isotherme d'adsorption

L'adsorption de deux colorants par différents matériaux a été étudiée en construisant des isothermes d'adsorption. Elles représentent la variation de la quantité adsorbée des colorants à l'équilibre sur le solide (q_e en mg/g) en fonction de la concentration en colorant dans la solution (C_e en mg/L). Les isothermes de ces adsorbants ont été obtenues à 03 températures (30, 40 et 50°C). Les points d'équilibre de ces isothermes ont été obtenus à partir des cinétiques d'adsorption à l'équilibre.

2.6.1.3. Calcul des quantités adsorbées

La capacité d'adsorption q_t (mg/g) du BM et d'AB29 à différents temps de contact t (min) est déterminée en utilisant l'équation suivante:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (13)$$

Le pourcentage d'élimination (R%) des colorants par les différents adsorbants est décrit par l'équation suivante :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (14)$$

Où

C_t (mg / L) est la concentration du colorant à l'instant t (min) dans la solution

C_0 est la concentration initiale du colorant.

m (g) la masse de l'adsorbant.

v (mL) le volume de l'adsorbat.

2.6.1.4. Les modèles cinétiques

a) Le modèle de pseudo-premier-ordre (PPO)

L'expression est donnée par Lagergren [10]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (15)$$

Après intégration avec les conditions initiales $q_t=0$ à $t=0$, l'équation devient

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (16)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (17)$$

On trace $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, on trouve une droite de pente k_1 et d'ordonnée à l'origine $\ln q_e$

Où

k_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre (min^{-1}).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g), t : temps de contact (min).

b) Le modèle pseudo-second ordre (PSO)

Le modèle pseudo-second ordre (PSO) est donné par l'expression suivante[11] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (18)$$

Après intégration on obtient : $q_t = \left(1 - \frac{1}{k_2 q_e t + 1}\right)$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (19)$$

On trace $\frac{t}{q_t} = f(t)$, on a une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2 q_e^2$

Où

k_2 : constante de vitesse de réaction du second ordre (g/mg/min), q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g); q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), t : temps de contact (min), $h=K_2 q_e^2$ vitesse initiale d'adsorption (mg /g min).

La validité des modèles est estimée par le coefficient d'ajustement R^2 .

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^n (q_{e.exp.n} - q_{e.cal.n})^2}{\sum_{n=1}^n (q_{e.exp.n} - \overline{q_{e.exp.n}})^2} \quad (20)$$

c) Les mécanismes de diffusion (Le modèle de diffusion intra-particule)

C'est le modèle de Weber et Morris[12], il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (21)$$

q_t : c'est la quantité adsorbée au temps t (mg/g),

C : intersection de la droite avec l'axe des ordonnées,

La valeur de C donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite,

k_i : constante de diffusion intra-particule (mg/g min^{1/2}).

d) La diffusion dans le film

le procédé peut être identifié par l'équation cinétique de Boyd selon l'équation suivante [13]:

$$-\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = k_{fd} t \quad (22)$$

Ou K_{fd} : la constante de diffusion dans le film liquide.

e) La diffusion dans le pore[14]

L'équation de la diffusion dans le pore est la suivante :

$$\frac{qt}{q_e} = k_{dp} t^{0.5} \quad (23)$$

Où K_{dp} : la constante de diffusion dans le pore.

2.6.1.5. Les modèle de l'isotherme d'adsorption à l'équilibre

a) *Modèle de Langmuir*

Ce modèle est simple et largement utilisé. Il joue un rôle important dans la détermination de la capacité maximal d'adsorption.

Ce modèle est appliqué à l'adsorption monomoléculaire du soluté à la surface du solide et la quantité adsorbée est donnée par l'équation suivante[15] :

$$q_{ads} = \frac{k_l \cdot q_{max} \cdot c_e}{1 + k_l c_e} \quad (24)$$

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne :

$$\frac{c_e}{q_{ads}} = \left[\left(\frac{1}{q_{max} \times K_l} \right) + \left(\frac{c_e}{q_{max}} \right) \right] \quad (25)$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente $\frac{1}{q_{max}}$ et l'ordonnée à l'origine

$\frac{1}{q_{max} \times K_l}$, ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristique de l'équilibre : K_l et q_{max} .

b) *Modèle de Freundlich*

L'isotherme de Freundlich est une équation empirique pour décrire l'hétérogénéité des surfaces. L'équation de Freundlich est la suivante [16]:

$$q_{ads} = K_f C_e^n \quad (26)$$

Ou les paramètres K_f et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéaire de l'isotherme. La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\text{Log}(q_{ads}) = \text{Log}(K_f) + n \text{Log}(C_e) \quad (27)$$

L'applicabilité de ces deux modèles a été évaluée par les valeurs de la fonction R^2 . La valeur la plus élevée de R^2 détermine le meilleur modèle d'isotherme suivi.

c) *Modèle de Chapman [17]*

Le modèle de l'isotherme de Chapman est basé sur l'hypothèse d'une interaction coopérative entre des molécules de l'adsorbat.

L'expression de l'équation sigmoïde de Chapman est rapportée dans l'équation suivante:

$$q_e = q_m(1 - e^{-kce})^c \quad (28)$$

Ou :

$K(L/mg)$ et c sont les constantes de Chapman.

2.6.2. L'adsorption en lit fixe

2.6.2.1. Protocole d'adsorption dynamique en lit fixe

Les expériences de l'adsorption dynamique en lit fixe (Figure 2.9) sont effectuées dans une colonne en verre à double paroi (longueur : 32 cm, diamètre interne : 1.2 cm) remplies avec des grains de bentonite-chitosane de granulométries comprises entre 0.5 et 1 mm. L'alimentation en solution colorée est réalisée par une pompe péristaltique (Master Flex) fonctionnant avec un débit allant de 8 jusqu'à 38 mL min⁻¹. Une autre pompe qui permet de fixer la température de l'eau qui circule dans l'enveloppe externe de la colonne. Des prises d'échantillons sont effectuées à la sortie de la colonne pour effectuer des mesures de l'absorbance aux longueurs d'ondes fixées.

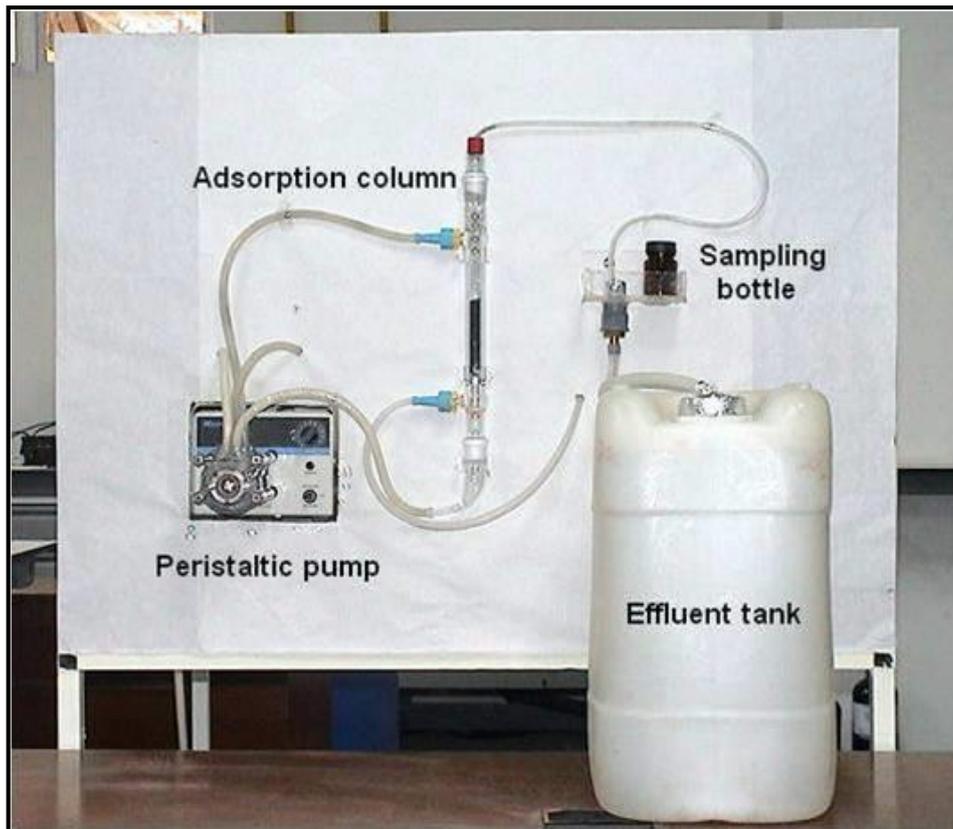


Figure 2. 9. Le protocole utilisé dans l'adsorption dynamique en lit fixe.

2.6.2.2. Analyse des données de la colonne du lit fixe

La zone de transfert de masse de la courbe de percée est très utile pour avoir des informations concernant les caractéristiques de l'adsorbat sur l'adsorbant [18]. Les profils d'adsorption de la courbe de percée sont obtenus en traçant les courbes C_t (mg/L) ou C_t/C_0 en fonction de V_t (mL) ou t (min).

A partir de la courbe de percée, on peut obtenir les paramètres utiles pour décrire le processus d'adsorption :

Le volume d'effluent traité, V_t est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$V_t = Q \cdot t_e \quad (29)$$

Où Q : vitesse du flux entrant (mL/min) et t_e est le temps d'épuisement de l'effluent.

La valeur de q_{total} pour une concentration d'alimentation et un débit données est égale à la zone sous la courbe de la concentration du colorant adsorbé C_{ad} ($C_{ad} = C_0 - C_t$) et peut être calculé à partir de l'équation suivante [19, 20] :

$$q_{total} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=total} C dt \quad (30)$$

Où t_{total} (min) est le temps d'écoulement total, Q et A sont le débit volumétrique (mL / min) et la surface sous la courbe de percée, respectivement.

La valeur de $q_{e(exp)}$ (mg / g) peut être évaluée en utilisant l'équation suivante:

$$q_{e(exp)} = \frac{q_{total}}{m} \quad (31)$$

Où m (g) est la masse d'adsorbant dans la colonne. La quantité de l'adsorbat passée dans la colonne W_{totale} (mg) est déterminée comme suit:

$$W_{total} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000} \quad (32)$$

Le pourcentage d'absorption est calculé selon l'équation suivante :

$$R\% = \frac{q_{total}}{w_{total}} \quad (33)$$

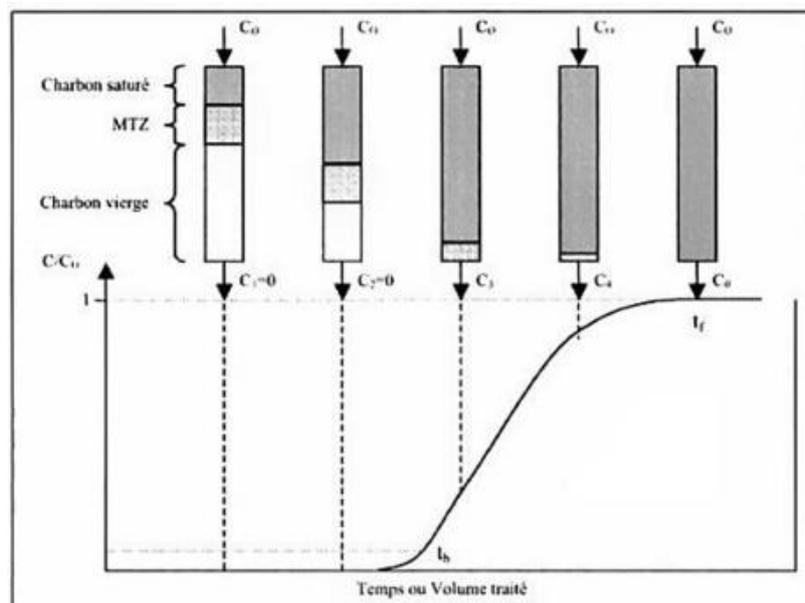


Figure 2.10. Suivi de l'adsorption en lit fixe[19]

2.6.2.3. Les modèles d'adsorption

a) *Modèle de Thomas*

Le modèle de Thomas [21] est l'un des modèles le plus largement utilisé pour décrire la performance de la colonne et la prédiction des courbes de percées. Ce modèle est basé sur l'isotherme d'adsorption de Langmuir et la cinétique de réaction de deuxième ordre[22]. Sa limitation principale est qu'il considère que la sorption n'est pas limitée par la réaction chimique mais elle est contrôlée par le transfert de masse à l'interface.

Ce modèle peut être décrit par l'expression suivante :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\left(\frac{k_{Th} q_0 m}{Q}\right) - k_{Th} C_0 t\right]} \quad (34)$$

L'équation linéaire de ce modèle est :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_0 m}{Q} - k_{Th} C_0 t \quad (35)$$

Où

K_{th} : représente la constante de Thomas (en mL/min.mg) ; q_0 : la concentration maximale en soluté à la surface du matériau adsorbant (mg/g), m : la masse de l'adsorbants (g) et Q : le débit volumique d'alimentation de l'effluent (mL/min).

b) *Modèle de Yoon et Nelson*

Yoon et Nelson [23] ont développé un modèle relativement simple concernant l'adsorption des vapeurs ou des gaz sur charbon actif. Ce modèle suppose que le taux de diminution de l'adsorption probable pour chaque molécule d'adsorbat est proportionnel à la percée de l'adsorbant. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{YN}(\tau - t))} \quad (36)$$

L'équation linéaire de ce modèle est :

$$\ln \frac{C_t}{C_0 - C_t} = k_{YN} t - \tau k_{YN} \quad (37)$$

Où

K_{YN} : représente la constante de réaction et τ : le temps auquel 50% du soluté entrant dans la colonne se retrouve en sortie de colonne (min).

Références bibliographiques

- [1] M. Boutahala, étude physico-chimique d'une montmorillonite échangeée application à la conduction ionique (1992).
- [2] A.F. Hassan, A.M. Abdel-Mohsen, M.M.G. Fouda, Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption, *Carbohydrate Polymers* 102 (2014) 192-198.
- [3] M. Auta, B.H. Hameed, Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 105 (2013) 199-206.
- [4] D.F. Shriver, P.W. Atkins, A. Pousse, *Chimie inorganique, De Boeck Supérieur* 2001.
- [5] R.S. Mikhail, S. Brunauer, E. Bodor, Investigations of a complete pore structure analysis: I. Analysis of micropores, *Journal of colloid and interface science* 26 (1968) 45-53.
- [6] J.F.L. Page, *Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*, Technip 1978.
- [7] J. Lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation*, Technip 2001.
- [8] J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T.J. Osinga, The curve of multimolecular N₂-adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science* 21 (1966) 405-414.
- [9] 408. The Frenkel-Halsey-Hill adsorption isotherm and capillary condensation: C. Pierce, *J. Phys. Chem.*, 64, 1184-1187, Sept. 1960, *Vacuum* 10 (1960) 397.
- [10] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Bil. K. Svenska Venteskapsakad, Handl.* 24 (1898) as cited by Wasay et al, *Water Res* 30 (1996) 1143-1148.
- [11] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry* 34 (1999) 451-465.
- [12] W. Weber, J. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng* 89 (1963) 31-60.
- [13] G. Boyd, A. Adamson, L. Myers Jr, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics I, *Journal of the American Chemical Society* 69 (1947) 2836-2848.
- [14] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion: 2d Ed*, Clarendon Press 1975.
- [15] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical society* 40 (1918) 1361-1403.
- [16] H. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische* (1906).
- [17] S. Barreca, S. Orecchio, A. Pace, The effect of montmorillonite clay in alginate gel beads for polychlorinated biphenyl adsorption: Isothermal and kinetic studies, *Applied Clay Science* 99 (2014) 220-228.
- [18] G. Crini, P.M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*, Presses universitaires de Franche-Comté 2007.

[19] A.A. Oladipo, M. Gazi, Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: Optimization and modelling using non-linear regression technique, *Journal of Water Process Engineering* 2 (2014) 43-52.

[20] M. Auta, B.H. Hameed, Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue, *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 352-361.

[21] H.C. Thomas, Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *Journal of the American Chemical Society* 66 (1944) 1664-1666.

[22] C.M. Hasfalina, R.Z. Maryam, C.A. Luqman, M. Rashid, Adsorption of Copper (II) From Aqueous Medium In Fixed-Bed Column By Kenaf Fibres, *APCBEE Procedia* 3 (2012) 255-263.

[23] Y.H. Yoon, J.H. NELSON, Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life, *The American Industrial Hygiene Association Journal* 45 (1984) 509-516.

Chapitre 3

Chapitre 3 : Étude de l'élimination du bleu de méthylène par les billes d'alginate et leurs matériaux précurseurs

Dans cette partie, nous présenterons les résultats de l'élimination du bleu de méthylène sur les billes d'alginate et leurs matériaux précurseurs. Les adsorbants que nous avons étudiés dans ce chapitre sont au nombre de 06:

1. Les adsorbants précurseurs : la bentonite, le charbon actif et les billes d'alginate.
2. Les composites : les billes de bentonite-alginate, les billes de charbon actif-alginate et les billes de bentonite-charbon actif-alginate.

Nous allons commencer en premier lieu par présenter les caractérisations physico-chimiques des adsorbants.

3.1 Caractérisations physico-chimiques des adsorbants

3.1.1 Analyse par IR

3.1.1.1 Alginate, bentonite et le composite Alginate-bentonite

Sur la figure 3.1.A, sont présentés les spectres d'absorption infrarouge de la bentonite, des billes d'alginate et des billes mixtes bentonite-alginate. Ces spectres montrent des bandes d'absorption centrées sur 3449, 3446 et 3408 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations de valence des OH liés aux cations octaédriques de la bentonite et aux groupements OH caractéristiques des polysaccharides naturels. Dans le domaine 1700-1300 cm^{-1} , le spectre du composite fait apparaître un ensemble de bandes à 1624, 1384 cm^{-1} caractérisant la liaison carboxylate asymétrique et symétrique [1]. Ces bandes sont attribuées à l'alginate du composite. Pour l'alginate, les bandes de vibration des carboxylates sont à 1560 et 1384 cm^{-1} . La bande à 1068 cm^{-1} (vibration de la liaison Si-O-Si et les bandes à 564 et 504 (liaison Si-O) appartenant à la bentonite[2]. Pour le composite, ces bandes sont à 616 et 478 cm^{-1} . Ces variations dans les fréquences de vibrations suggèrent probablement une interaction entre la bentonite et l'alginate.

3.1.1.2 Charbon actif, alginate et le composite charbon actif-alginate

Les spectres des phases charbon actif, alginate et le composite charbon actif-alginate (figure.3.1.B) montrent des bandes d'absorption autour de 3425, 3446 et 3487 cm^{-1} respectivement attribuées aux vibrations de valence des groupements OH. Dans le domaine allant de 1700 à 1300 cm^{-1} , nous observons deux bandes, de fortes bandes à 1560, 1614 et 1624 cm^{-1} pour l'alginate, le charbon actif et le charbon actif-alginate respectivement attribuées aux vibrations de valence asymétrique COO des acides mannuronique et guluronique pour l'alginate et le charbon actif-alginate [1], par contre dans le charbon actif, cette bande exprime la vibrations de valence COO de la cellulose [3]. Une faible bande de vibration symétrique COO à 1384 cm^{-1} pour les trois adsorbants ; l'alginate, le charbon actif et le charbon actif-alginate.

3.1.1.3 Bentonite, charbon actif, alginate et le composite bentonite-charbon actif-alginate

Sur le spectre du composite bentonite-charbon actif-alginate, nous observons toutes les bandes caractérisant les trois matériaux. Une bande très large entre 3000 et 3600 cm^{-1} qui caractérise la vibration de valence des OH. Pour le composite, nous remarquons deux bandes de vibrations à 1640 et 1387 cm^{-1} caractérisant les groupements asymétriques et symétriques des fonctions COO appartenant à l'alginate et au charbon actif. Dans la partie basse fréquence, dans le composite, il apparait les bandes de vibrations relatives au squelette de la bentonite à 601 et 406 cm^{-1} et au charbon actif.

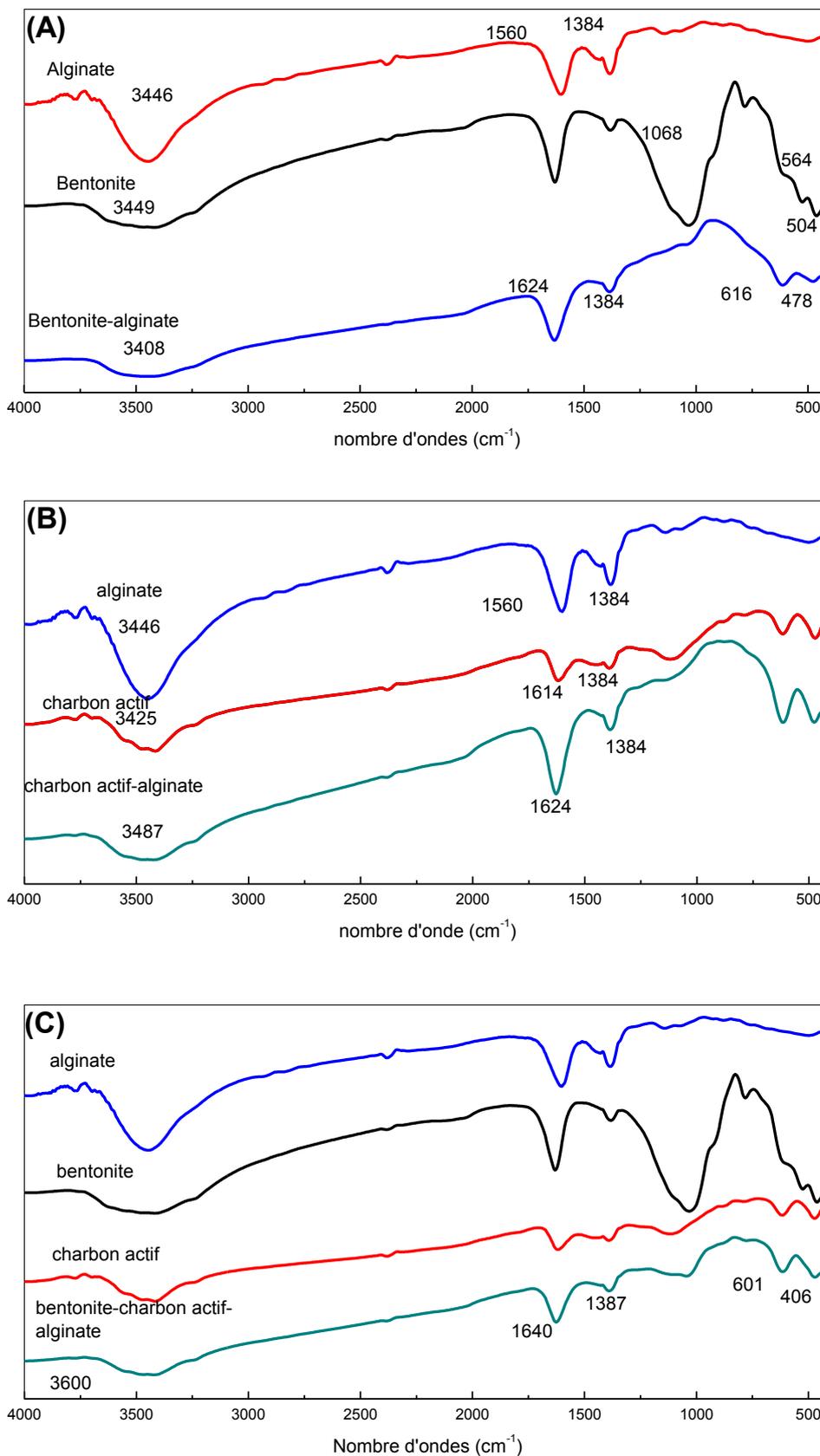


Figure 3.1. Les Spectres infrarouge des différents composites d'alginate et leurs matériaux précurseurs

3.1.2 Analyse par MEB et EDX

Les observations au MEB de la bentonite (figure 3.2) révèlent la prédominance de particules exhibant une microstructure pétalloïde caractéristique des minéraux argileux de type smectite et la distribution des particules n'est pas homogène, puisque les grains des échantillons ont des tailles différentes [4].

L'EDX de la bentonite est indiquée sur le tableau 3.1 et la figure 3.2. Les éléments les plus abondants sont le Si et l'Al. Les autres éléments caractérisant les argiles sont également présents : Mg, Na, Fe, K et Ti.

Les billes d'alginate (figure 3.3) présentent une surface lisse et la structure est homogène avec une porosité de surface régulière. Ces billes se présentent sous forme sphérique et uniforme avec une taille proche de 0,8 mm. La surface de la bille pour un grossissement de 1000X permet d'appréhender le niveau de rugosité de l'alginate. La même chose a été observée par G. Pasparakis et all [5].

Les billes composites bentonite-alginate (figure 3.4) ont une surface différente de celle des billes d'alginate pure. Elles comportent une multitude de cavités dues à la présence de la poudre de bentonite dont la granulométrie ne dépasse pas 45 μ m. On observe une structure similaire à celle d'une éponge avec de nombreuses alvéoles. L'argile semble parfaitement dispersée dans les billes d'alginate [6].

La présence des pics d'intensité élevée de calcium à l'intérieur de la bille révèle que la présence de calcium est due à des liaisons de réticulation entre des ions calciums et les groupes carboxylate de l'alginate [7] aussi bien pour les billes d'alginate que pour les billes de bentonite-alginate, mais il est plus intense dans l'alginate pure que les billes de bentonite-alginate. Les éléments Mg, Na, Fe et K sont également observés dans les billes de bentonite-alginate.

Les observations au MEB du charbon actif (figure 3.5) montre une distribution des particules qui n'est pas homogène avec des tailles différentes, et on observe pour un grossissement de 15000 x une porosité irrégulière.

Le charbon actif contient un pourcentage très élevé de carbone par rapport aux autres adsorbants avec des teneurs relativement faibles en Si, Ca, Al, Mg et S.

Dans le cas des matériaux composite charbon actif-alginate, on observe sur la figure 3.7 une surface irrégulière et rugueuse liée à la présence de charbon dans les billes ; Hassan et

al, (2014) observent un aspect similaire pour des billes d'alginate encapsulant du charbon actif. La dispersion du charbon dans la structure semble cependant régulière[8]. La surface des billes de charbon actif-alginate est moins poreuse que dans l'échantillon de charbon actif à cause de l'alginate.

Pour les billes de charbon actif-bentonite-alginate nous observons des billes gonflés avec plis (figure 3.7) que dans la bentonite-alginate (figure 3.6) et le charbon actif-alginate (figure 3.7)[6]. Des images similaires ont été également observées dans les études antérieures sur le composite alginate-charbon actif [8, 9].

Dans le tableau 3.1 nous avons consigné la composition chimique en éléments obtenus par analyse EDX de tous les adsorbants.

Tableau 3. 1. Analyse par EDX des adsorbants.

Pourcentage atomique(%)	bentonite	Charbon actif	Alginate	Bentonite-alginate	Charbon actif-alginate	Bentonite-charbon actif-alginate
C	21.82	75.82	45.41	39.62	50.26	46.30
O	60.22	18.28	51.02	50.00	43.89	46.14
Na	0.68				0.17	
Mg	1.29	0.61		0.35		0.40
Al	4.32	0.60		1.81	0.41	1.62
Si	10.51	1.83		4.56	1.54	3.88
Cl	0.2		0.95	1.14	0.91	0.07
K	0.51			0.13		0.12
Ti	0.07					
Fe	0.37	0.18		0.24		0.18
S		0.56				
Ca		2.12	2.63	2.17	2.82	

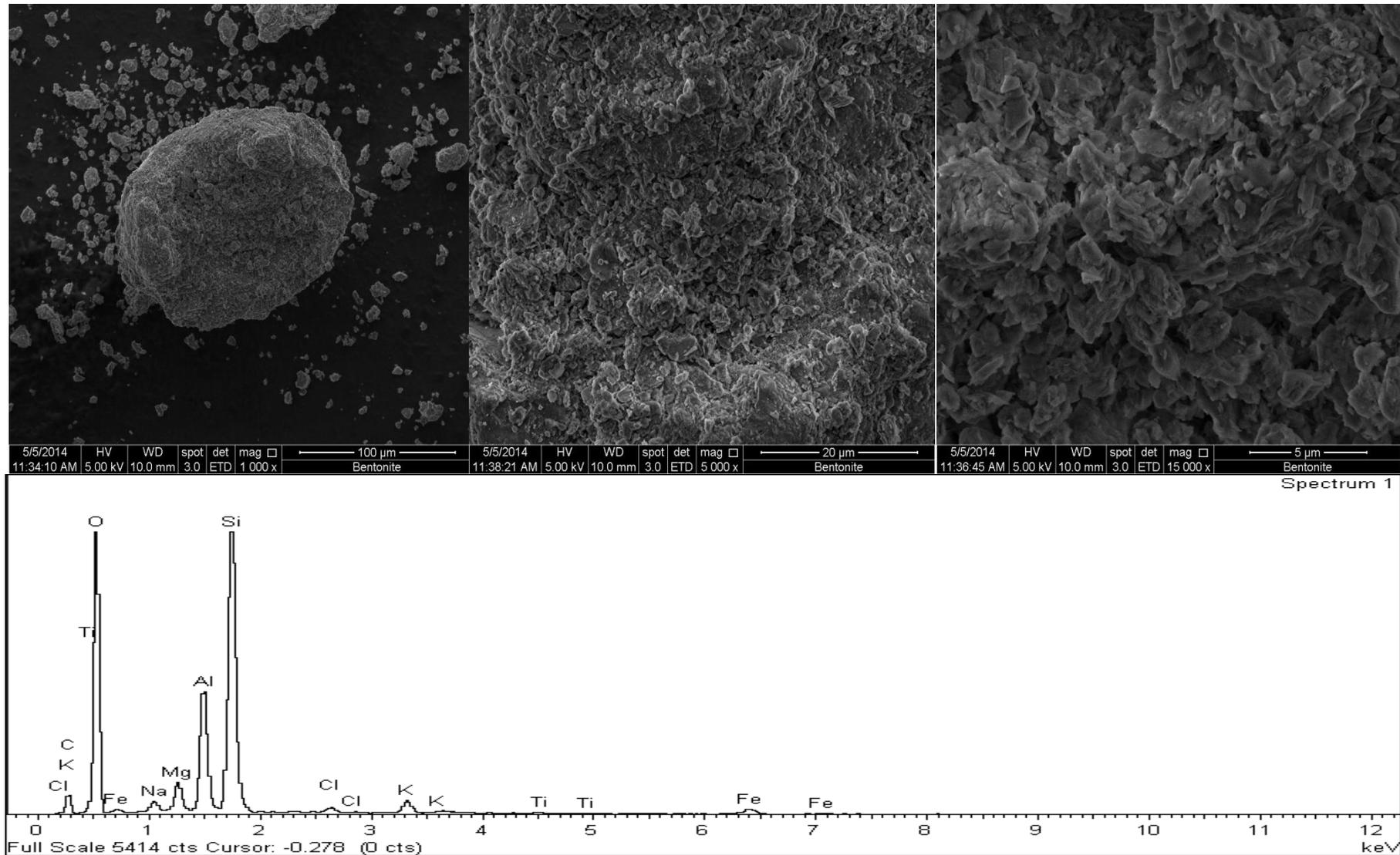


Figure 3. 2. La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersive en énergie (EDX) de la bentonite

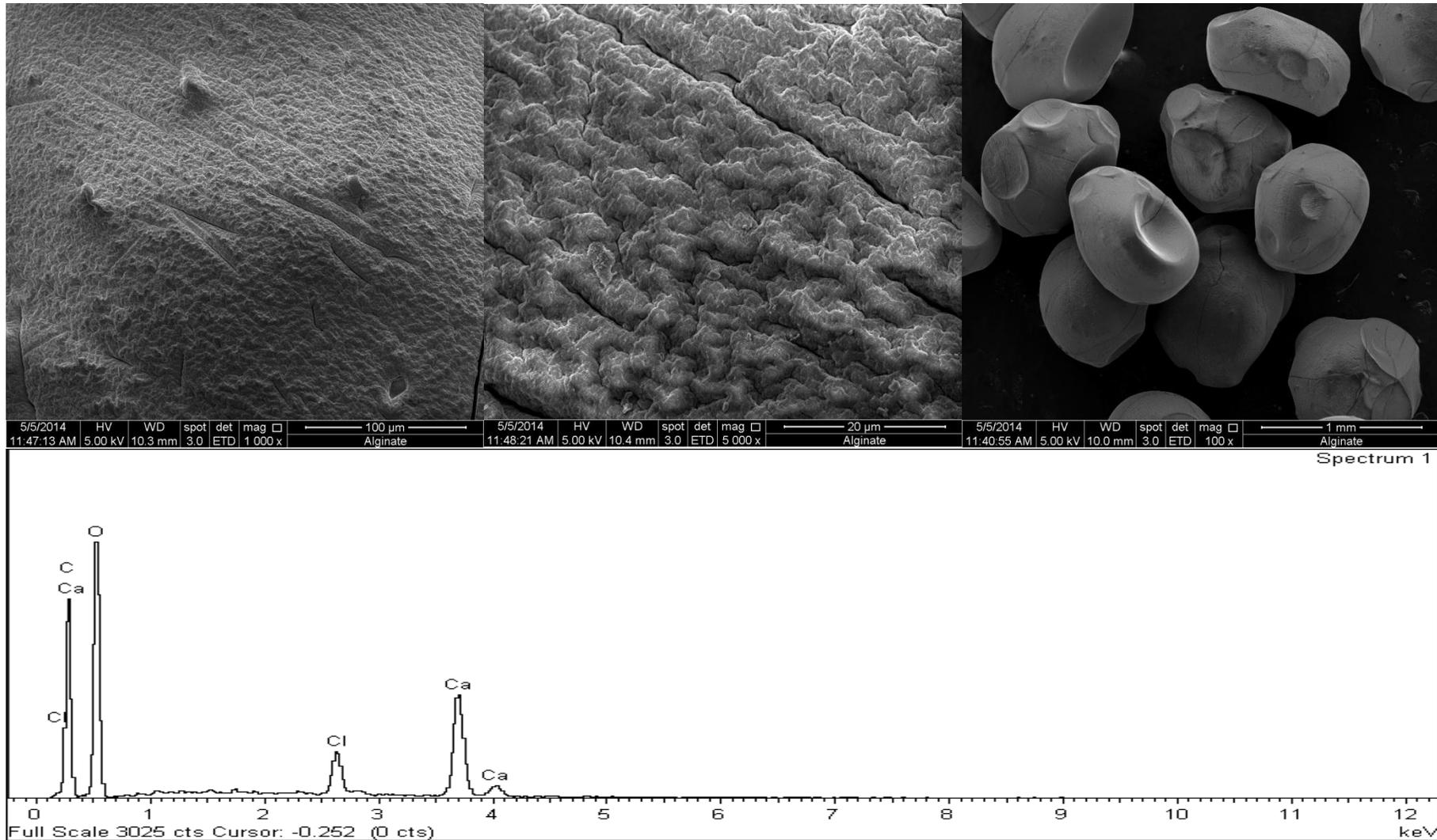


Figure 3. 3. La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersive en énergie (EDX) de l'alginate

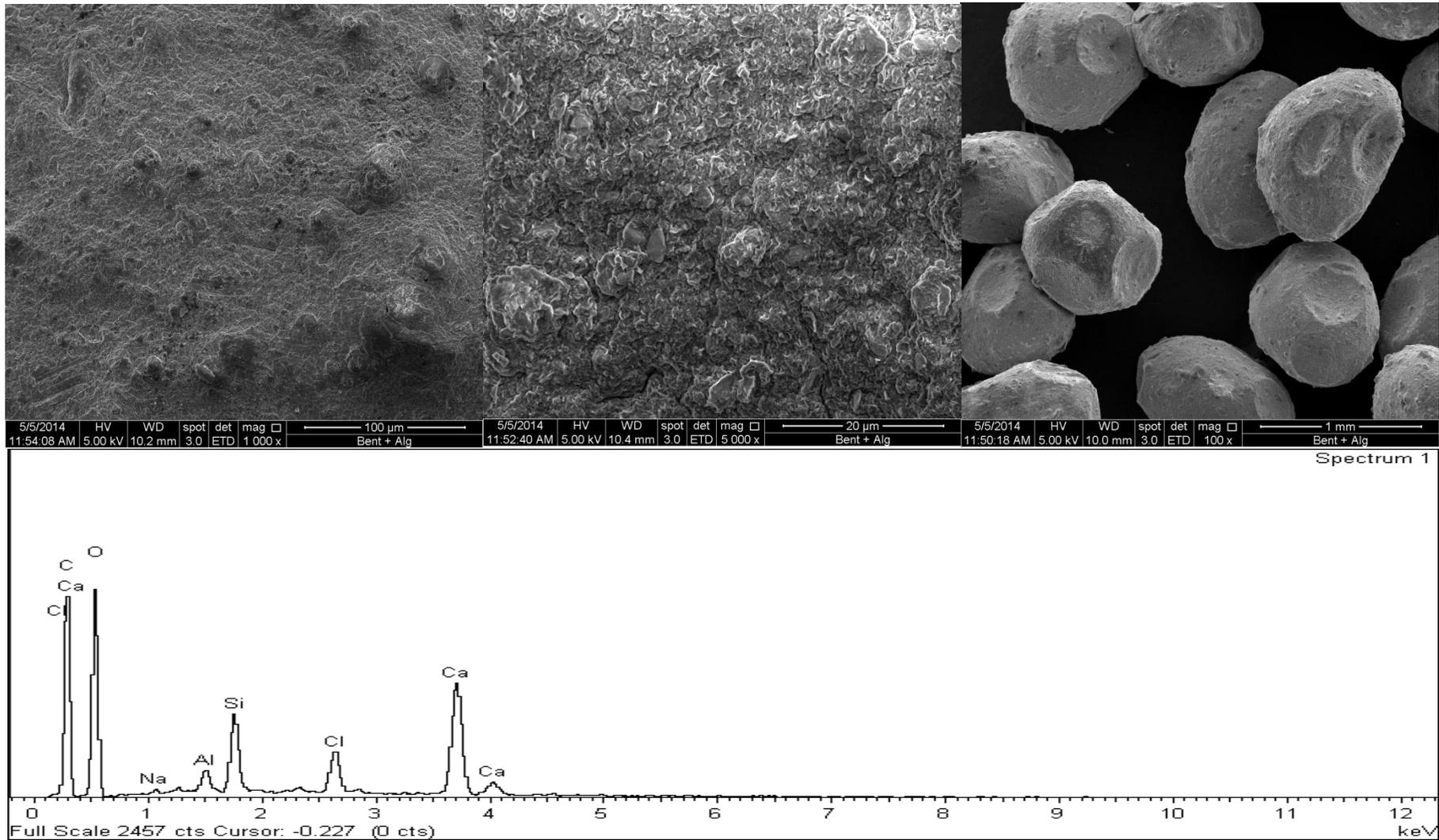


Figure 3. 4. La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersive en énergie (EDX) de bentonite-alginate

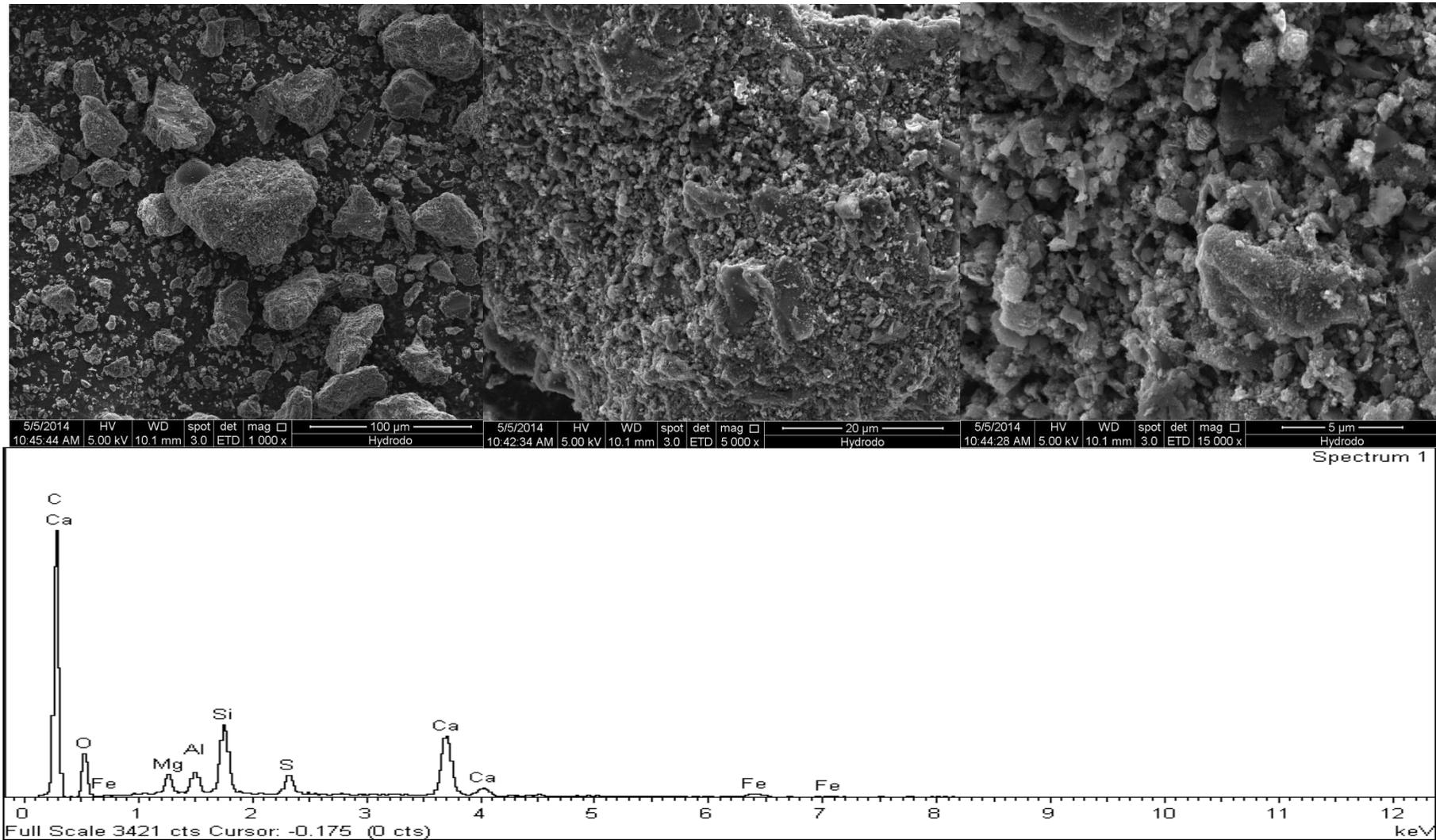


Figure 3. 5. La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersive en énergie (EDX) du charbon actif

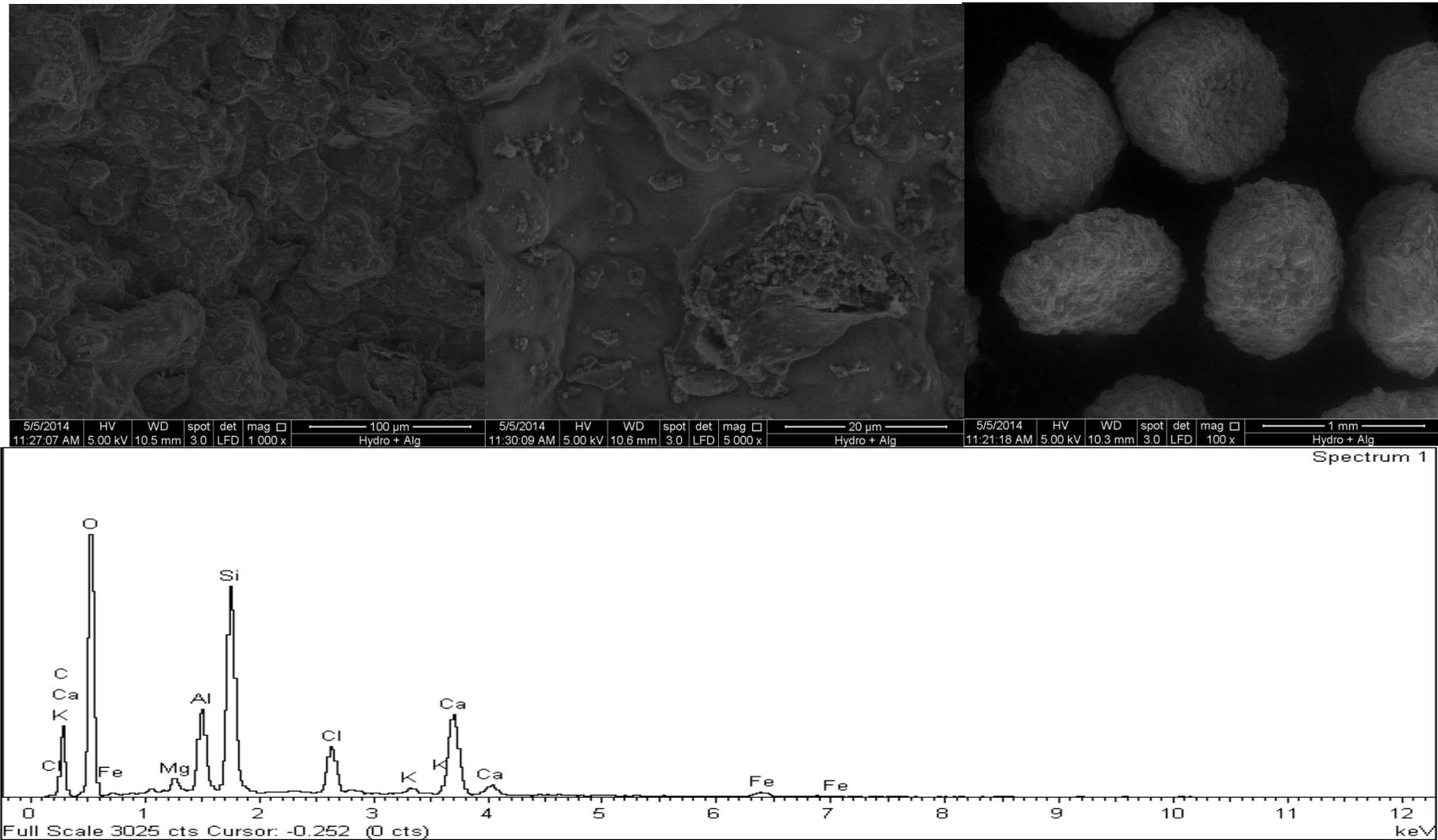


Figure 3. 6. La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersive en énergie (EDX) de charbon actif-alginate.

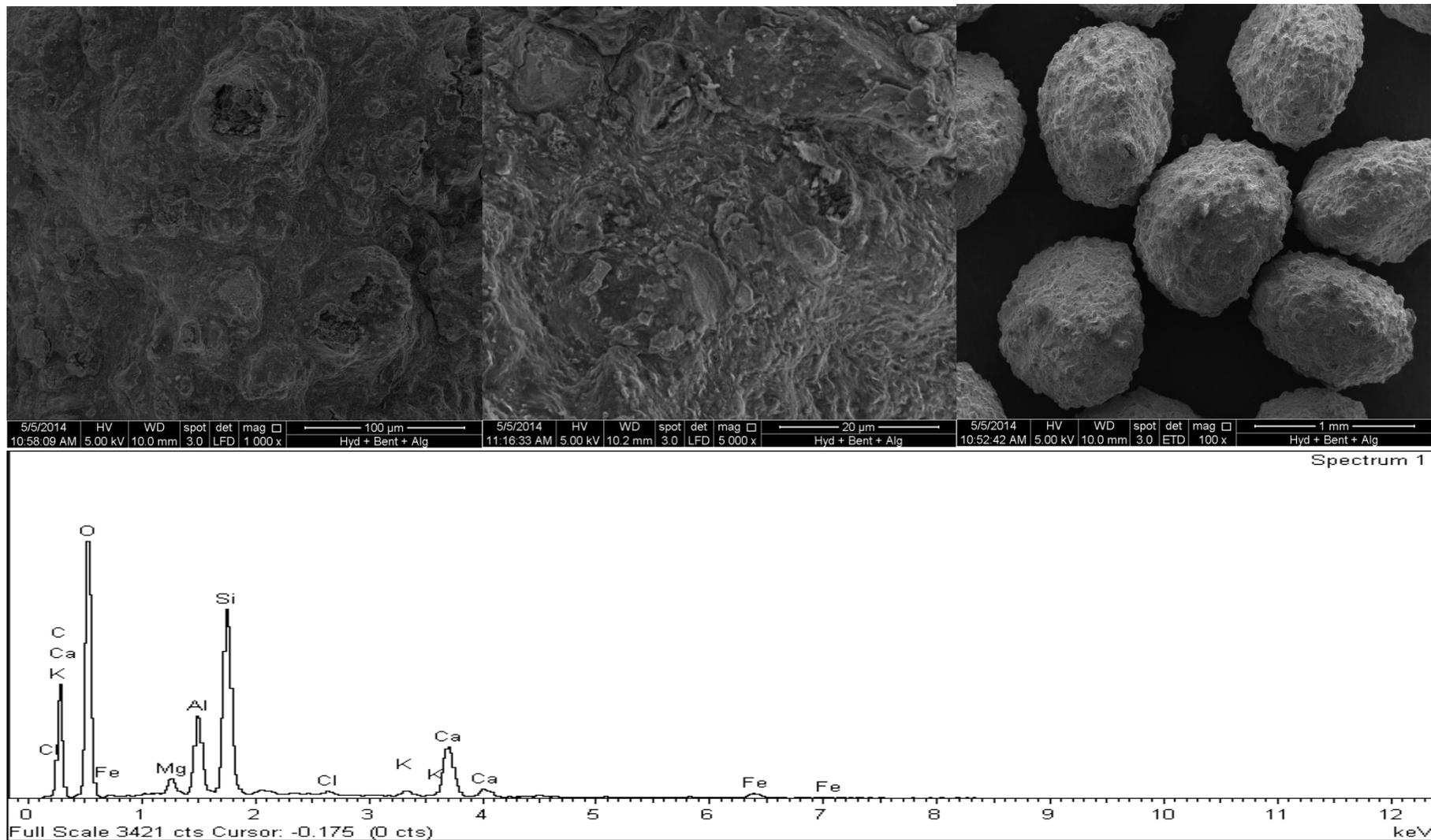


Figure 3. 7. La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersive en énergie (EDX) de la bentonite-charbon actif-alginate

3.1.3 Mesures texturales

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 à 77K des adsorbants sont présentées sur la figure 3.8. On remarque que les isothermes d'adsorption désorption sont du type II de la classification de Brunauer, Emmett et Teller (BET) , reprise par l'IUPAC en 1985, qui classe les isothermes d'adsorption physique en 06 types [10]. Les isotherme de type II sont obtenus avec des adsorbants non poreux ou macroporeux.

Pour l'alginate, l'allure de l'isotherme semble être du type III. Ces isothermes sont caractéristiques des adsorbants qui n'ont pas d'affinité avec l'adsorbat.

Les boucles d'hystérésis qui apparaissent sur nos isothermes ne présentent pas de palier de saturation. Ces boucles d'hystérésis sont du type H3. Ces derniers sont observés dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats qui peuvent être attribuées à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie.

Pour la bentonite, la boucle d'hystérésis de type H4 est souvent observée 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 [11].

Tous les résultats de dépouillement des isothermes d'adsorption désorption sont consignés dans le tableau 3.2. Dans ce tableau, nous avons consigné les paramètres de texture des échantillons : la nature de l'échantillon, la surface BET (m^2/g), la surface externe (m^2/g), la surface des micropores (m^2/g), le volume des pores (cm^3/g) et le diamètre des pores (Å).

Les surfaces des matériaux bentonite, charbon actif sont respectivement 45, 407.7 m^2/g et pour l'alginate, une surface nulle.

Les aires spécifiques des composites bentonite-alginate, charbon actif-alginate et bentonite-charbon actif-alginate sont 9.9, 177.75 et 185.3 m^2/g .

La diminution de la surface BET dans les matériaux composites est due probablement aux remplissages des pores par l'alginate. L'échantillon bentonite-charbon actif-alginate montre une surface plus élevée que les autres composites à cause de la teneur faible en alginate. En ce qui concerne la taille des pores des matériaux, nous observons que le diamètre moyen des pores varie de 35 à 40 Å .

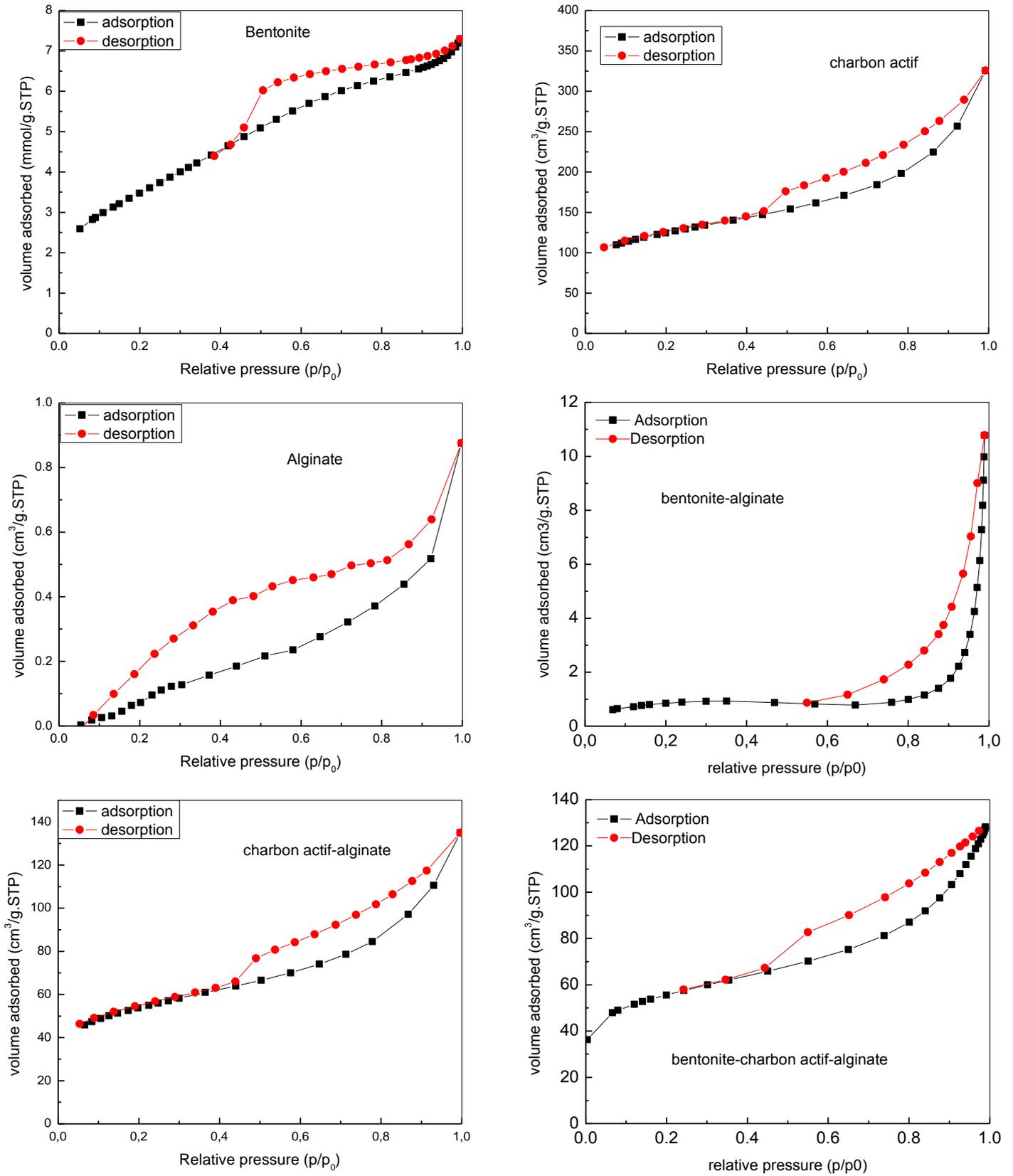


Figure 3. 8. Les isothermes d'adsorption desorption des adsorbants

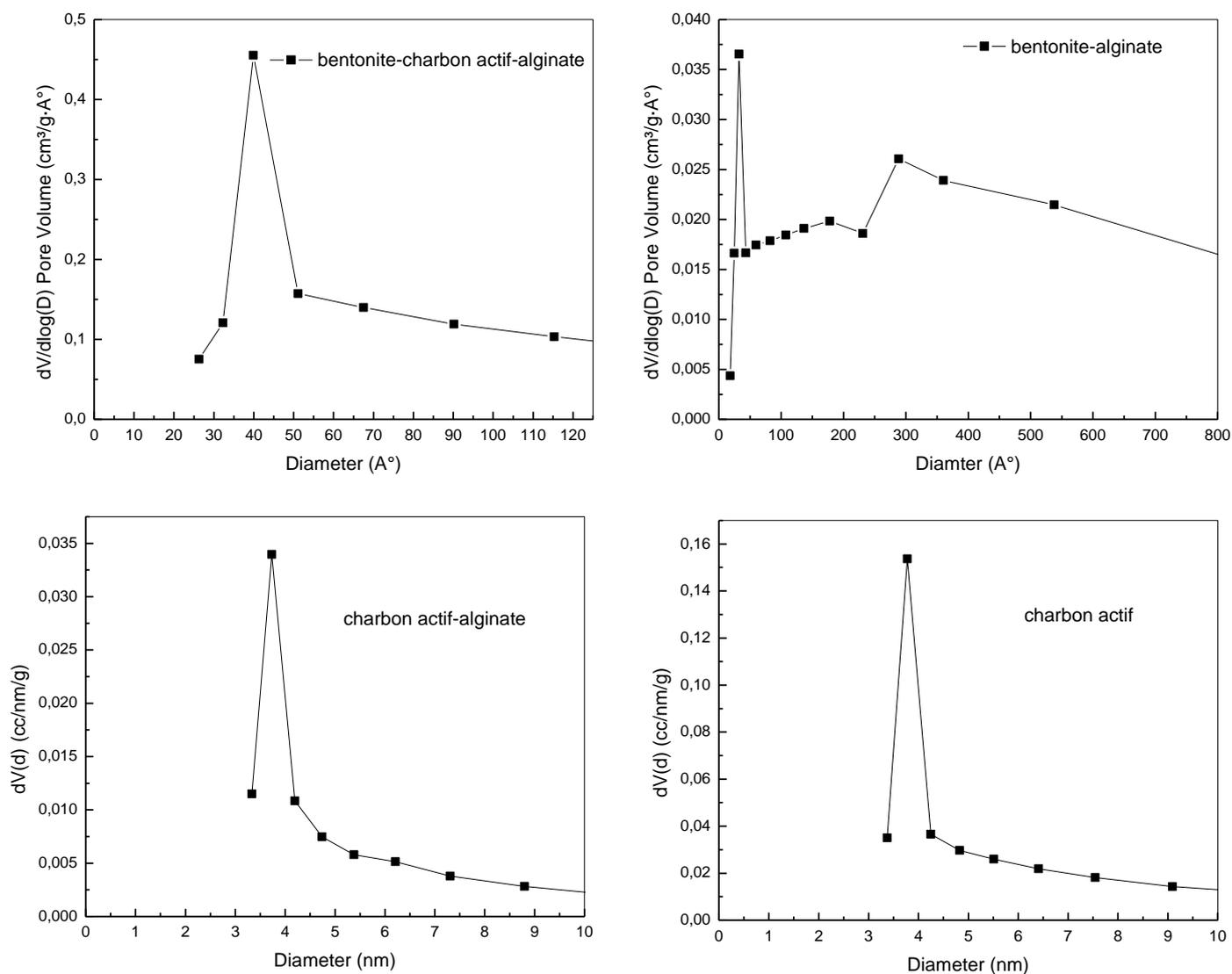


Figure 3. 9. Distribution en taille des pores des adsorbants.

Tableau 3. 2. Propriétés texturales des adsorbants.

Les adsorbants	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	S_{int} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
Bentonite	45	24.9	20.1	0.068	61.5
Charbon actif	407.7	208.01	199.69	0.500	37.8
Alginate	/	/	/	/	/
Charbon actif-alginate	177.75	114.01	63.74	0.156	37.4
Bentonite-alginate	9.9	2.78	7.11	0.025	33 et 290
Bentonite-charbon actif-alginate	185.3	116.3	69.0	0.194	40

3.1.4 Points isoélectriques

Les points isoélectriques des adsorbants ont été déterminés par la méthode de titrage du pH drift [12, 13]. Les résultats obtenus du pHe (pH à l'équilibre) en fonction de pHi (pH initiale) sont représentés sur la figure.3.10.

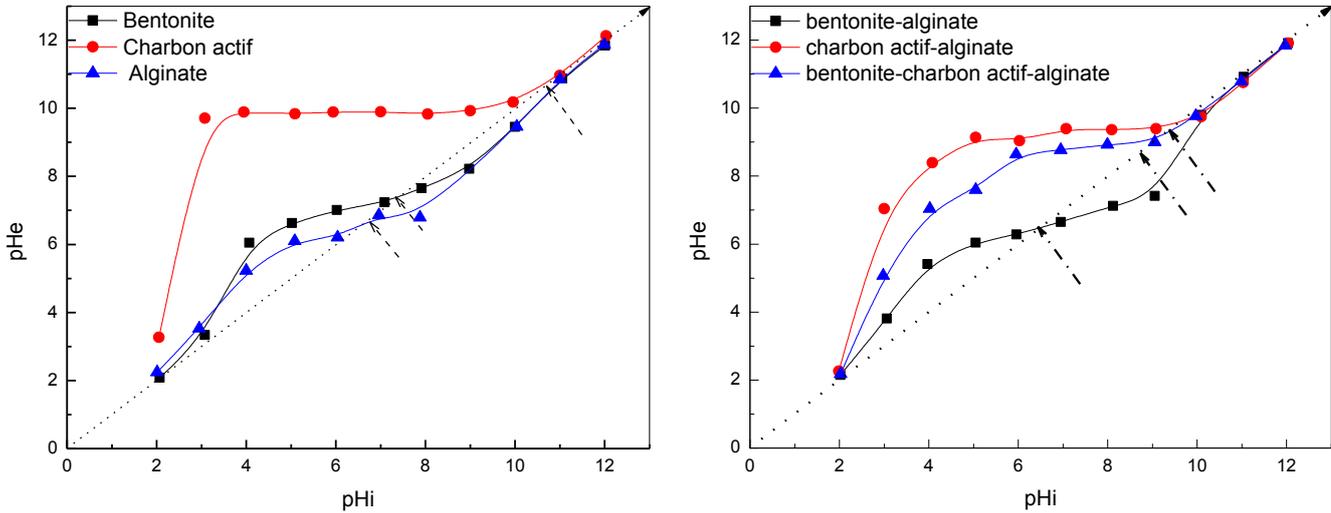
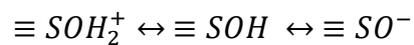


Figure 3.10. Graphes montrant les points isoélectriques des adsorbants

Dans le tableau 3.3 nous avons donné les valeurs des points isoélectriques de nos matériaux et ceux publiés en littérature. Selon le pH de la solution, ces matériaux seront échangeurs cationiques ou anioniques. Si le $pH < PIZ$, les matériaux seront protonés chargés positivement et si le $pH > PIZ$, les matériaux seront déprotonés et chargés négativement. L'équation qui traduit ces phénomènes se présente comme suit :



Nos matériaux ont des PIZ compris entre 6.5 et 10.7.

Tableau 3.3. Les points isoélectriques des matériaux étudiés .

Adsorbants	pHpzc	Références
Bentonite	7.4	
Charbon actif	10.7	
Alginate	6.6	
Bentonite-alginate	6.5	
Charbon actif –alginate	9.7	
Bentonite-charbon actif –alginate	9.0	
Chitosane	5.6	[14]
Charbon actif à base de noix de coco	7.8	[8]
Les billes d’alginate de calcium	6	[8]
Les billes du charbon actif à base de noix de coco-alginate de calcium	7.1	[8]

3.2 Etude de l’adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants

3.2.1 Influence du pH

Le pH de la solution est le facteur le plus important qui contrôle le processus d’adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l’adsorbant ainsi que la structure de l’adsorbât. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l’origine de l’effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C’est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l’adsorption, l’optimisation de la capacité d’adsorption en fonction du pH est indispensable, en effet [15] :

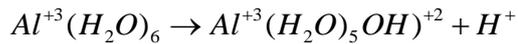
- Il détermine l’ionisation des molécules ionisables qui les fait passer sous la forme d’anions ou de cations selon la valeur de leur constante d’ionisation.
- Il détermine également la nature et le nombre de charges électriques portées par les surfaces des minéraux.

Les matériaux adsorbants que nous avons étudiés présentent les fonctions de surfaces suivantes :

Pour la bentonite ; les fonctions de surface susceptibles d’exister sont les groupes :

1/ silanols : $-\text{SiOH}$,

2/ les cations acides qui neutralisent les charges négatives du réseau, tel que Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , et qui s’hydrolysent comme suit :



3/ enfin l'eau adsorbée [12, 16].

Pour l'alginate : les fonctions de surface sont les fonctions carboxyliques et les fonctions OH [17].

Pour le charbon actif, les fonctions de surfaces qui peuvent se manifester sont : l'acide carboxylique(a), l'anhydride carboxylique (b),le lactone (c),le lactol (d),l'hydroxyle(e) , le carbonyle(f),la quinone (g) et l'éther (h) [18].

L'effet du pH sur l'adsorption du BM sur les différents matériaux est présenté sur la figure 3.11.

Les résultats montrent que les pourcentages d'élimination les plus faibles du BM se situent à pH 3 (92.2, 88.5, 77.9, 72.8, 87.8, 68,2%) pour la bentonite, charbon actif, alginate, bentonite-alginate, charbon actif-alginate, bentonite-charbon actif-alginate, respectivement, et ils augmentent progressivement en fonction du pH et nous obtenons des pourcentages d'éliminations proches de 97.0, 96.8, 84.0, 92.2, 94.7, 92,8% de bleu du méthylène sur les adsorbants cités.

Les pH_{pzc} pour ces adsorbants sont 7.36, 10.65, 6.57, 6.45, 9.65, 8,97 pour la bentonite, charbon actif, alginate, bentonite-alginate, charbon actif-alginate, bentonite-charbon actif-alginate, respectivement. La charge de surface en dessous de pH_{PZC} (pH <pH_{pzc}) est positive, alors que cette surface porte des charges négatives lorsque le pH > pH_{pzc}. Le pourcentage d'élimination élevé au pH élevé peut être du soit à une réaction chimique entre les différents adsorbants et le colorant ou à une attraction électrostatique entre les supports chargés négativement (SiO⁻, COO⁻, ArCOO⁻, ArO⁻, ArNH², Aro, Arπ) et le bleu de methylene chargé positivement. Pour les faibles pH, nous constatons qu'il ya une diminution du pourcentage d'élimination à cause de la répulsion électrostatique entre les supports chargés positivement et les cations du BM à cela s'ajoute la compétition avec les ions H⁺ qui défavorise l'adsorption. Les fonctions de surface des différents supports en milieu acide sont -SiOH²⁺, COOH et ArNH³⁺, ArO⁺, Arπ-H^{3O+}, ArOH et ArCOOH). Des résultats similaires ont également été signalés par plusieurs auteurs [8, 19] . Dans la suite de nos travaux, le pH des solutions est fixé à pH=6, qui est le pH de la solution mère du bleu de méthylène.

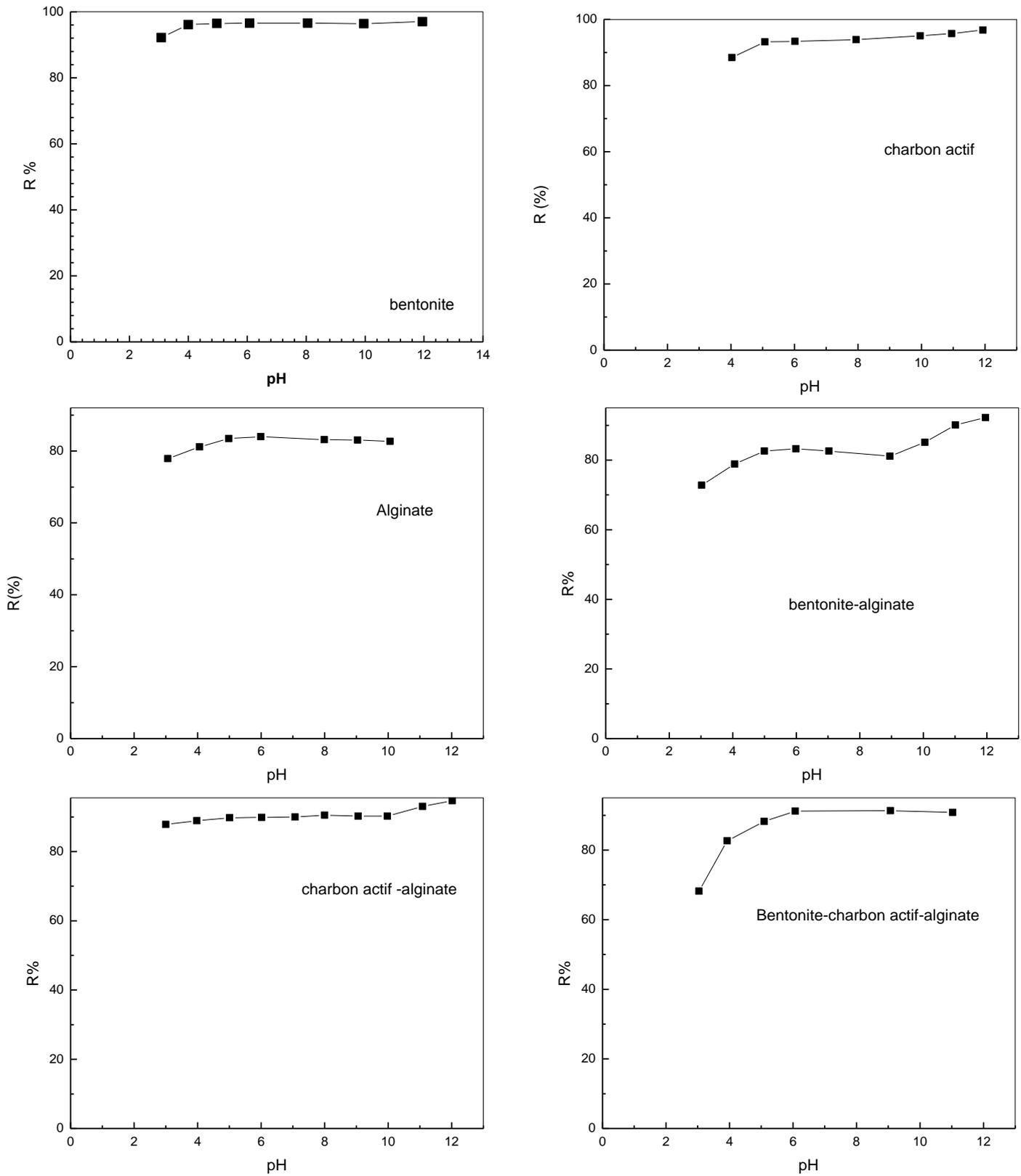


Figure 3. 11 Effet du pH sur l'élimination du BM sur les différents adsorbants

($m=0.2g$; $C=100mg/L$; $V=200\text{ ml}$; $Vit=130\text{ tr/min}$; $T=30^{\circ}C$)

3.2.2 Effet de la concentration initiale, du temps de contact et de la température

Pour mieux cerner cette étude, nous présenterons et nous discuterons la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants à un seul composé, ensuite à deux composés et enfin à trois composés.

A. Cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène sur les monocomposites

3.2.2.1. Bentonite

Les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite brute ($S_{BET}= 45 \text{ m}^2/\text{g}$ et $V_p=0.068 \text{ cm}^3/\text{g}$) à 03 températures (30, 40 et 50°C) et à différentes concentrations initiales variant de 25 à 400mg/L son présentées sur la figure 3.12. L'examen de la figure indique que la quantité adsorbée ($q_t(\text{mg}/\text{g})$) augmente en fonction de la concentration et en fonction de la température. En effet, lorsque la concentration initiale varie de 25 à 400 mg/L, la quantité adsorbée du BM augmente de 21.2 à 181.3 mg/g à 30°C, de 19.4 à 234 mg/g à 40°C et de 20.1 à 222 mg/g à 50°C. L'augmentation légère de la quantité adsorbée en fonction de la température montre que le processus d'adsorption est endothermique et les forces mises en jeu sont faibles et de nature physique.

L'effet du temps de contact de l'adsorption du BM sur la bentonite brute à différentes températures et à différents concentrations indique généralement deux domaines, le premier domaine ou le matériau est très actif, la majorité des ions BM sont fixés sur la surface de la bentonite et le deuxième domaine correspond à l'équilibre et la saturation de tous les sites du solide. Pour les faibles concentrations de 25 à 100 mg/L, les temps d'équilibre sont très rapides et sont proches de 60 min. Des cinétiques rapides ont été signalées par plusieurs auteurs en littérature concernant l'adsorption de méthylène bleu sur $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{montmorillonite}$ activé [20]. Pour les concentrations élevées allant de 200 à 400mg/L, le phénomène d'adsorption est lent, les temps d'équilibres s'approchent de 24h. Les capacités d'adsorption sont élevées pour les concentrations élevées à cause probablement aux forces motrices générées par les gradients de concentrations lors de l'épuisement des ions de BM au contact de la surface.

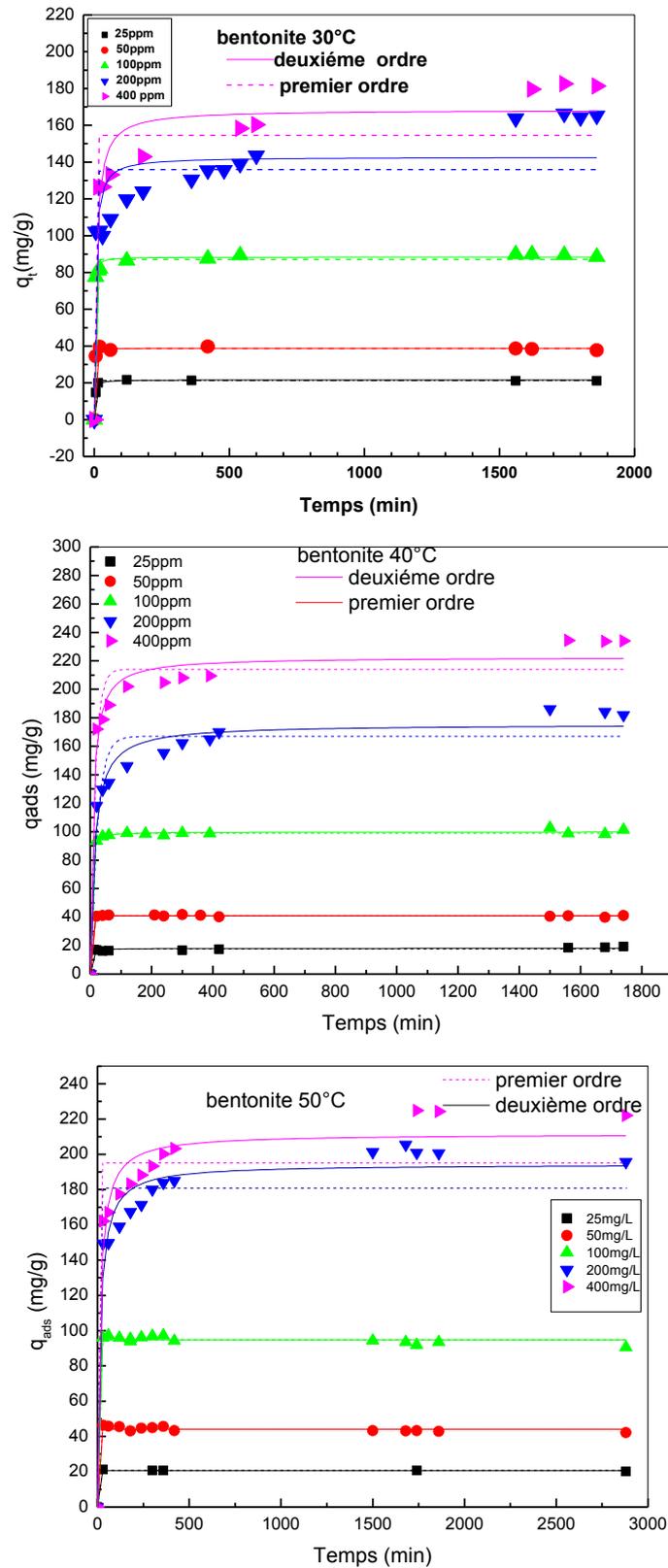


Figure 3. 12. La cinétique d'adsorption du BM sur la bentonite à 30,40 et 50°C
($m = 0.2g$; $pH=6$; $V=200 mL$; $Vit=130 tr/min$)

3.2.2.2. Charbon actif

Les effets de la concentration initiale et de la température sur l'adsorption du BM par le charbon actif ($S_{\text{BET}}=407.7 \text{ m}^2/\text{g}$ et $V_p=0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$) ont été étudiés en faisant varier les concentrations initiales (25, 50, 100, 200 et 400mg/L) et les températures (30, 40 et 50°C) (figure 3.13). Lorsque la concentration de la solution augmente, la quantité adsorbée q_e augmente. Cette augmentation de q_e peut être attribuée à l'accroissement des forces motrices. Cependant aux concentrations élevées, les sites d'adsorption sont relativement limités et la quantité adsorbée q_e n'évolue pas proportionnellement à la concentration. Les capacités d'adsorption varient de 22.7 à 158.85 mg/g à 30°C, de 25.9 à 225.6 mg/g à 40°C et de 29.9 à 308.4 mg/g à 50°C, cette augmentation de q_e en fonction de la température indique que le phénomène d'adsorption est endothermique aussi. Les cinétiques d'adsorption ont été aussi étudiées en faisant varier le temps de contact de 1 à 1600min à différentes concentrations et à différentes températures. La figure 3.13 montre que la quantité adsorbée augmente avec le temps de contact et toutes les courbes montrent la même tendance. Les résultats indiquent une élimination rapide durant les premières minutes de contact surtout pour les faibles concentrations (25 et 50 mg/L) où les sites d'adsorption sont disponibles. Pour les concentrations (100, 200 et 400 mg/L), les temps d'équilibre sont plus lents. Sur la base de ces résultats, l'adsorption du BM par le charbon actif se déroule en deux étapes. Durant la première étape, la vitesse d'adsorption est élevée à cause de l'abondance des sites libres d'adsorption qui sont occupés rapidement par les molécules du BM à travers des interactions électrostatiques. Durant la deuxième partie, les sites de fixation sont moins disponibles ce qui conduit à la diminution de la force motrice et de la vitesse d'adsorption. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature sur l'adsorption du BM par un charbon actif commercial [21].

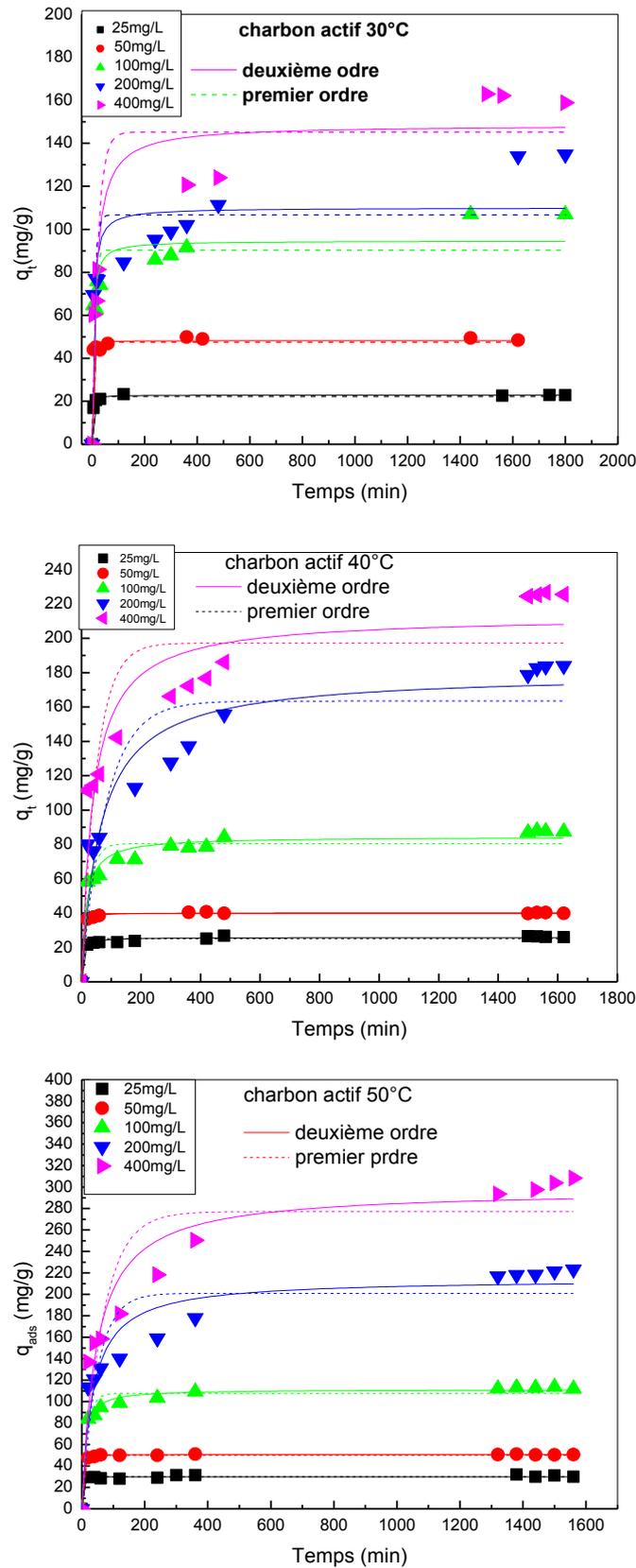


Figure 3. 13. La cinétique d'adsorption du BM sur le charbon actif à 30,40 et 50°C

($m = 0.2g$; $pH=6$; $V=200 mL$; $Vit=130 tr/min$)

3.2.2.3. Alginate

La concentration initiale du BM fournit une force motrice nécessaire pour surmonter la résistance au transfert de masse entre la phase solide et la solution aqueuse. Dans le but d'évaluer les effets du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du BM sur les billes d'alginate dont la surface BET est pratiquement nulle, une étude cinétique a été entreprise en faisant varier les concentrations initiales (25, 50, 100, 200, 300, 400 et 500 mg/L) et les températures (30, 40 et 50°C) (voir figure 3.14). Il est à noter que la quantité adsorbée (q_e) croît aussi bien avec l'augmentation de la concentration initiale et de la température. Comme précédemment deux étapes d'adsorption ont été observées, une adsorption rapide suivie d'une étape lente traduisant l'équilibre d'adsorption. Quand la concentration initiale augmente de 25 à 500 mg/L, la capacité d'adsorption des billes d'alginate augmente de 12.62 à 368.5 à 30°C, 13.1 à 478 mg/g à 40°C et 12.6 à 495.5 mg/g à 50°C. Ceci peut être expliqué par le fait que le processus d'adsorption est endothermique et que pour des concentrations élevées en BM, il y aura plus d'ion de BM entourant les billes d'alginate ce qui induit une forte adsorption. Pour les faibles concentrations, les temps d'équilibres sont atteints au bout de 200 min. Pour les fortes concentrations les temps d'équilibres sont plus grands. Les sites d'adsorption seront moindres durant les étapes d'équilibre à cause des répulsions électrostatiques entre les ions BM en solution et ceux adsorbés en surface. Les mêmes résultats ont été signalés en littérature [22].

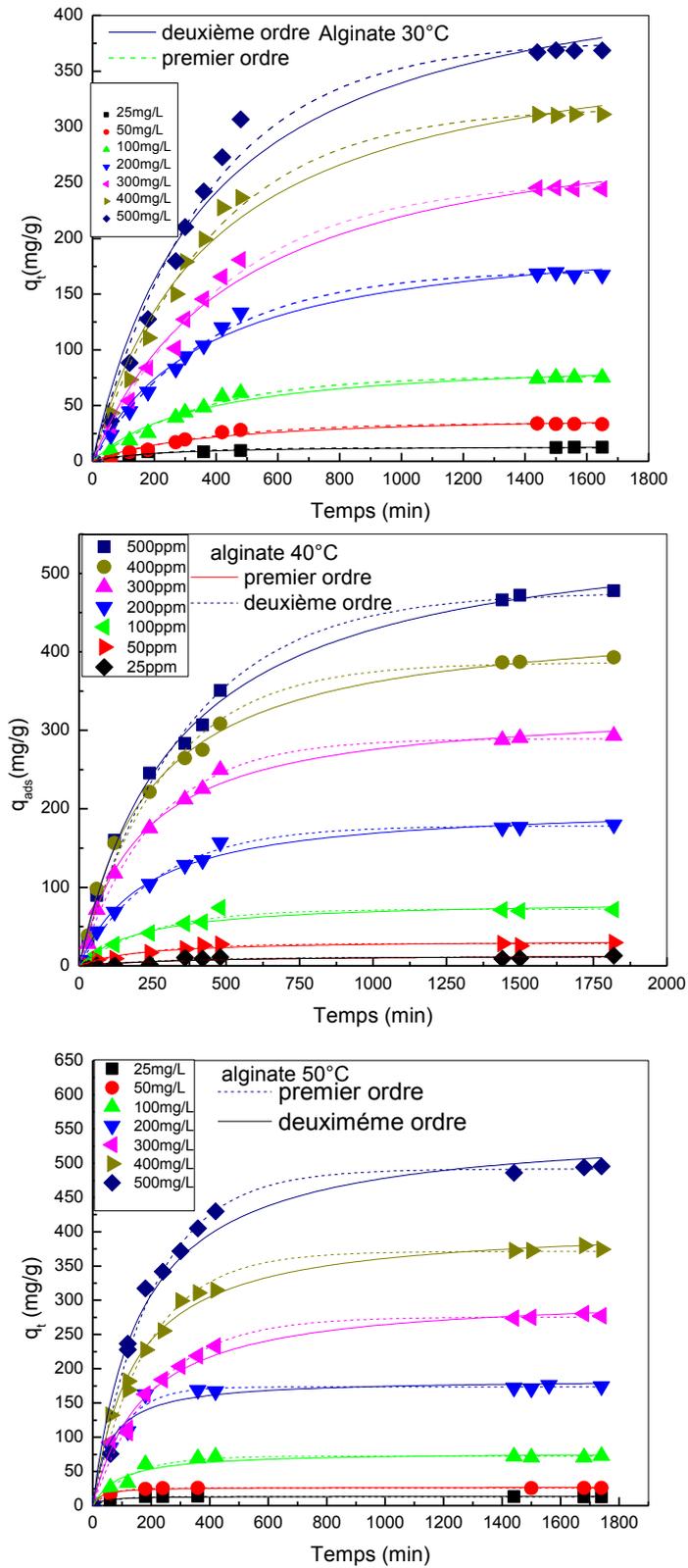


Figure 3. 14. La cinétique d'adsorption du BM sur les billes d'alginate à 30,40 et 50°C
($m = 0.2g$; $pH = 6$; $V = 200 mL$; $Vit = 130 tr/min$)

B. Cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène sur les matériaux à deux composés

L'objectif de cette étude est de combiner les matériaux de bentonite et de charbon actif avec l'alginate réticulé pour former des billes de gel à fin d'obtenir des synergies entre les différents matériaux. Cette synergie si elle se concrétise, elle provient probablement des fonctions de surface des différents matériaux. L'utilisation des matériaux composites sous forme de billes peut améliorer les procédés de séparation des produits de l'adsorption ainsi que le pouvoir de régénération et de récupération des matériaux.

3.2.2.4. Bentonite-alginate

L'étude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption du BM par les billes de composite bentonite-alginate à différentes concentrations et à différentes températures est montrée sur la figure 3.15. Il a été observé qu'avec l'augmentation de la température et de la concentration initiale, la vitesse d'adsorption et la capacité d'adsorption augmentent par conséquent. Il est possible que la concentration initiale des molécules de BM fournit la force motrice nécessaire pour surmonter la résistance au transfert de masse entre les phases solides et liquides[13]. La quantité adsorbée croît de 22.7 à 352.3 à 30°C, de 30.1 à 464.2 à 40°C et de 31.1 à 461.3 à 50°C. Pour les faibles concentrations de 25 à 200 mg/L, les temps d'équilibre sont atteints rapidement, en revanche pour les fortes concentrations allant de 200 à 500 mg/L, les temps de contact s'approchent de 24h.

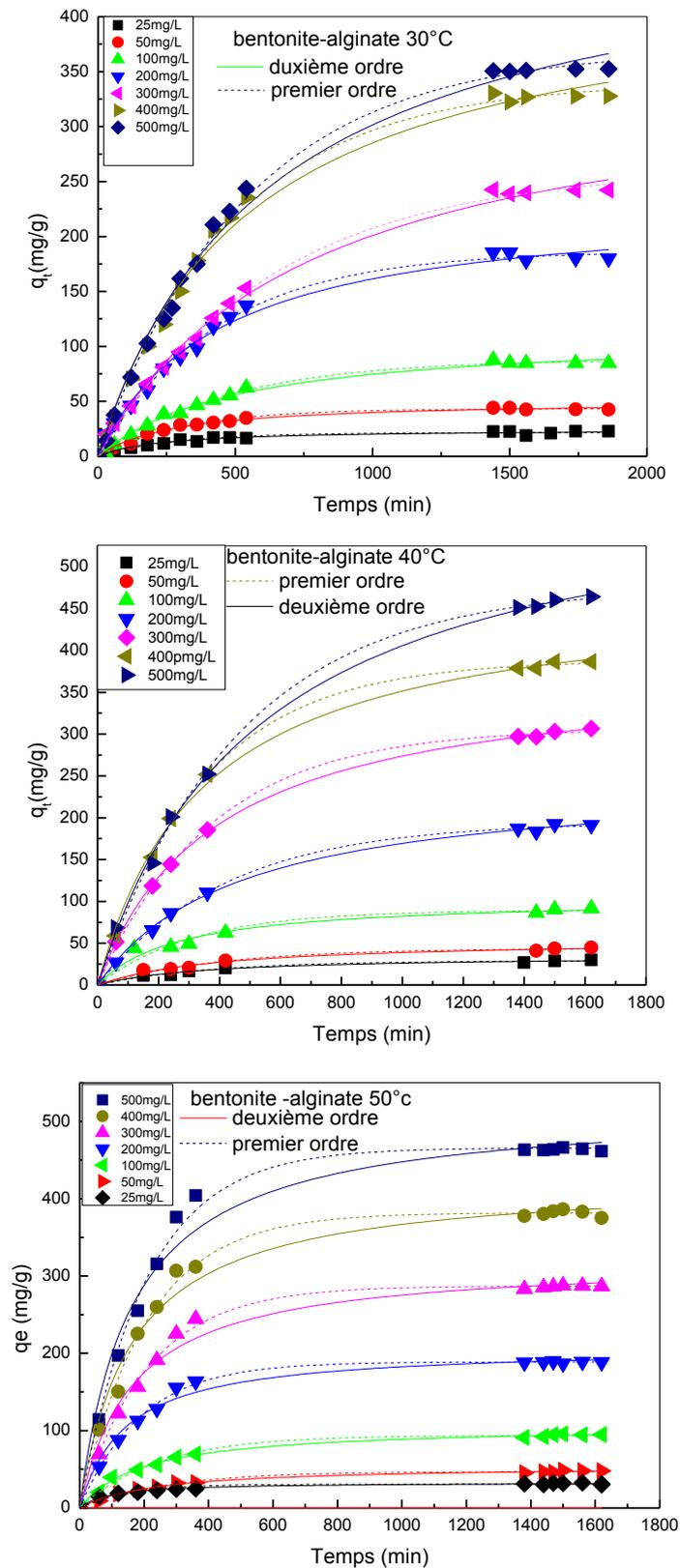


Figure 3. 15. La cinétique d'adsorption du BM sur le composite bentonite-alginate à 30,40 et 50°C ($m=0.2g$; $pH=6$; $V=200\text{ mL}$; $Vit=130\text{ tr/min}$)

3.2.2.4. Charbon actif-alginate

La figure 3.16 montre l'effet de la concentration initiale (de 25 à 500 mg/L) et de la température (30, 40 et 50°C) sur l'adsorption du BM sur le composite charbon actif-alginate. Comme précédemment, nous voyons que la quantité adsorbée augmente avec le temps de contact et avec l'augmentation de la concentration. La quantité adsorbée varie de 23.4 à 354.02 à 30°C, de 24.2 à 484.4 à 40°C et de 33.1 à 354.5 °C. Il est à noter que les variations dans la quantité adsorbée sont proportionnelles à l'augmentation de la concentration initiale de la solution, mais l'équilibre d'adsorption est atteint rapidement aux faibles concentrations que les concentrations élevées. Sur un composite de type alginate-charbon actif préparé à partir des noix de coco, l'adsorption du bleu de méthylène a produit un temps de contact de 6 h et une quantité adsorbée équivalente à 700 mg/g à 30°C [8].

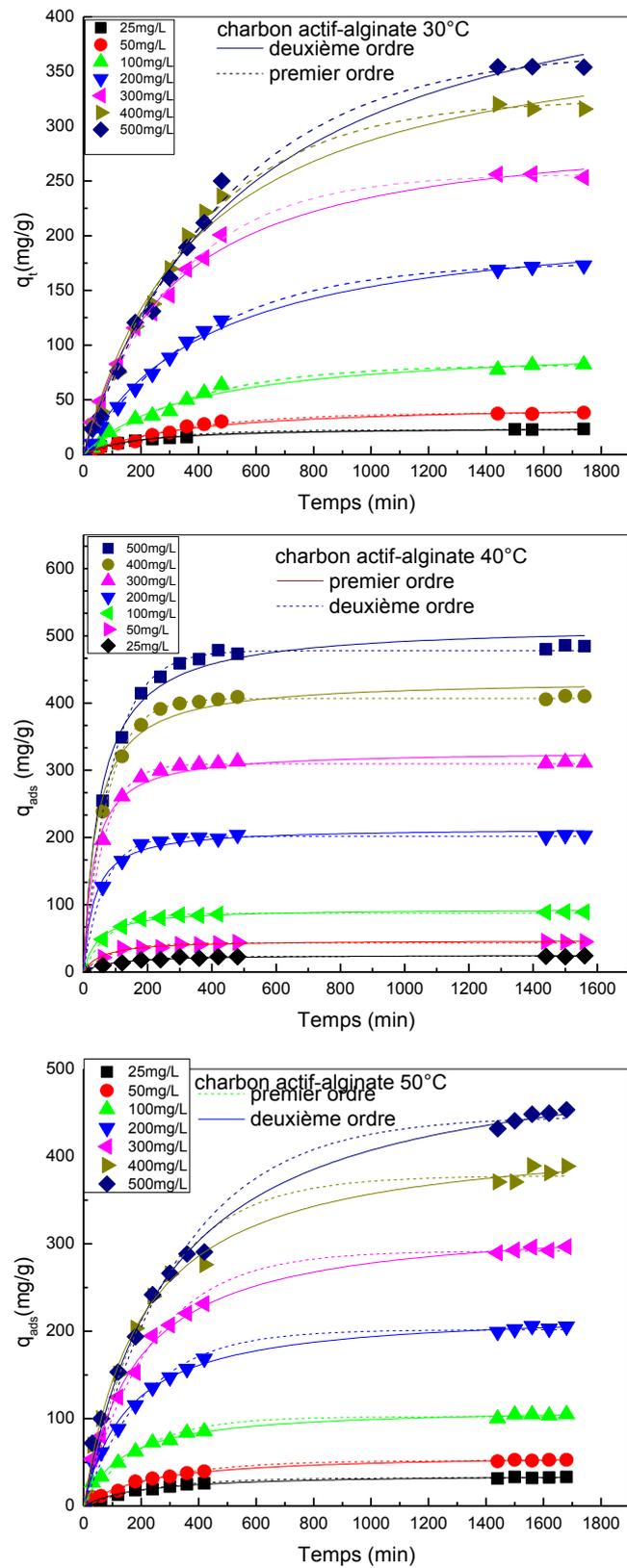


Figure 3. 16. La cinétique d'adsorption du BM sur le composite charbon actif-alginate à 30,40 et 50°C ($m = 0.2g$; $pH=6$; $V=200 mL$; $Vit=130 tr/min$)

C. Cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène sur l'adsorbant à trois composés

L'influence des concentrations initiales du BM en solutions aqueuses sur la vitesse d'adsorption sur le composite a été étudiée entre 25 et 500mg/L. l'examen de la figure 3.17 indique que quand la concentration du BM augmente de 25 à 500mg/L, la quantité adsorbée du BM augmente de 19.5 à 479.6 mg/g à 30°C, de 26.5 à 499.2mg/g à 40°C et de 30.2 à 471.5mg/g à 50°C respectivement, ceci montre le rôle joué par les concentrations initiales dans les capacités d'adsorption du composite. Pendant ce temps, dans les 500 premières minutes, la vitesse initiale d'adsorption est plus élevée pour les concentrations fortes du bleu de méthylène parce que la diffusion des molécules de BM de la solution vers la surface du composite est affectée par la concentration, bien que la vitesse d'agitation est constante. Le gradient dans la concentration du BM accélère la diffusion du BM de la solution vers la surface du composite et ceci est dû à l'augmentation de la force motrice des gradients de concentrations [13]. L'effet du temps de contact sur les quantités adsorbées de BM sur les billes de composite à différentes températures a été aussi étudié en faisant varier la concentration initiale de 25 à 500mg/L. la vitesse du BM adsorbée sur le composite est initialement rapide, ensuite elle diminue graduellement jusqu'à l'établissement de l'équilibre ou la vitesse d'adsorption n'évolue plus et la quantité adsorbée demeure constante. Le temps d'équilibre de l'adsorption de BM sur le composite est proche de 24h. Au début, les molécules du BM sont adsorbées sur la surface externe des billes, la vitesse d'adsorption est rapide. Quand le processus d'adsorption arrive à la saturation, les molécules de BM entrent dans les pores du composite et seront adsorbées à l'intérieur de la surface des particules ou intercalées dans les couches internes du composite. Dans ce cas un temps plus long est demandé. Les courbes d'adsorption sont simples, uniques et continues conduisant à la saturation. Le temps de contact de 24h est nécessaire pour atteindre l'équilibre[23].

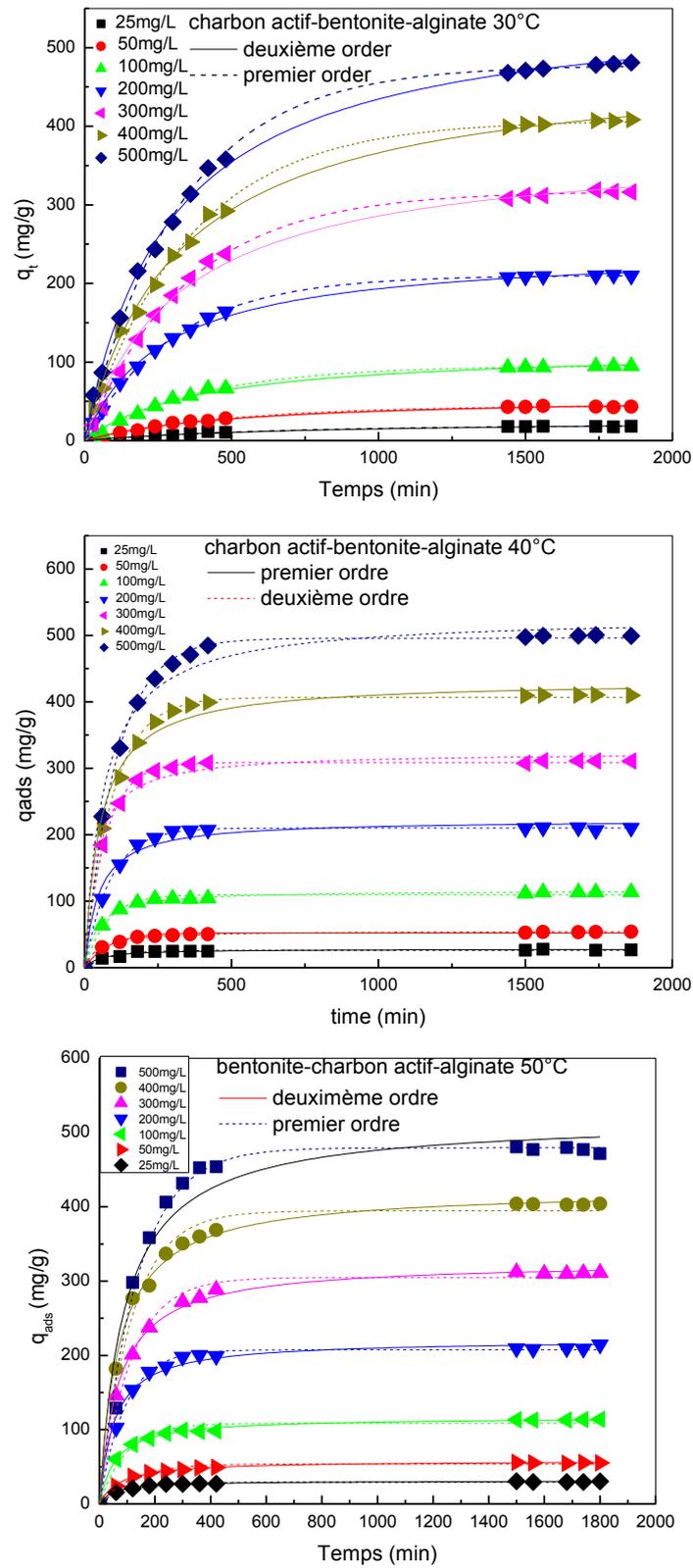


Figure 3. 17. La cinétique d'adsorption du BM sur le composite bentonite-charbon actif-alginate à 30,40 et 50°C ($m = 0.2g$; $pH=6$; $V=200$ mL ; $Vit=130$ tr/min)

3.2.3 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les résultats expérimentaux des figures 3.12 à 3.17 ont été modélisés en utilisant des équations mathématiques. Les 03 modèles cinétiques les plus utilisés dans la littérature sont les suivants :

1. Le modèle de Lagergren (modèle pseudo-cinétique d'ordre 1)
2. Le modèle de HO et McKay (modèle pseudo-cinétique d'ordre 2)
3. Et le modèle de Webber et Morris (modèle de diffusion intra-particule)

Les équations linéaire et non linéaire de ces modèles ont été données dans le chapitre I.

L'équation de Lagergren n'est valable, en général, que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption. L'équation de Ho et McKay est la plus utilisée : elle est valable pour une large gamme de temps et suppose un mécanisme de chimisorption. Le modèle de Webber et Morris permet de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans la cinétique. La multilinéarité obtenue, en générale, indique qu'au moins deux ou plusieurs mécanismes (comme la diffusion de film, la diffusion externe ou la diffusion intra-particule) interviennent dans le processus. Si seule la diffusion intra-particule est impliquée dans le processus, alors la droite passe par l'origine. Les résultats de cinétique ont été modélisés par progressions linéaire et non linéaire. Les résultats de la régression non linéaire et linéaire ont été mentionnés sur les figures de 3.12 à 3.17 et les tableaux 3.4 à 3.9.

3.2.3.1. Modèles de réaction de surface

Dans les tableaux 3.4 à 3.9 figurent les paramètres cinétiques ainsi que les coefficients d'ajustement des modèles du pseudo- premier et pseudo-deuxième ordre. Les résultats de ces deux modèles testés montrent que les deux modèles décrivent bien le processus d'adsorption du BM sur l'ensemble des adsorbants. Souvent, il est très difficile de choisir quel est le meilleur modèle. Mais on peut comparer entre les coefficients de corrélation (R^2), entre les quantités adsorbées calculées et expérimentales aussi bien en régression linéaire et en analyse par régression non linéaire.

Pour la bentonite, le charbon actif et le composite charbon actif-bentonite-alginate, l'examen des tableaux 3.4, 3.5 et 3.9 montre que le modèle du pseudo second ordre décrit bien les résultats de l'adsorption du BM, car les coefficients d'ajustement R^2 sont

respectivement les plus élevés. De plus, les quantités adsorbées calculés sont très proches des quantités adsorbées expérimentales. Pour ces matériaux, les constantes de vitesse varient de $2.2 \cdot 10^{-2}$ à $7.6 \cdot 10^{-4}$ g/mg.min à 30°C pour la bentonite et le charbon actif lorsque la concentration initiale change de 25 à 400 mg/L. Pour le composite charbon actif-bentonite-alginate, la constante de vitesse varie de $4.7 \cdot 10^{-5}$ à $0.63 \cdot 10^{-5}$ g/mg.min.

Pour les adsorbants alginate, bentonite-alginate et charbon actif-alginate, nous observons des valeurs des tableaux 3.6, 3.7 et 3.8 que seule l'adsorption du BM sur l'alginate qui est décrit par le modèle de pseudo premier ordre. Les constantes de vitesse à 30°C varient de $4.3 \cdot 10^{-3}$ à $2.7 \cdot 10^{-3}$ L/min. Mais pour les composites bentonite-alginate et charbon actif-alginate, il semble d'après les valeurs consignées dans les tableaux que les deux modèles de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre fissent bien les résultats de l'adsorption du BM.

3.2.3.2. Mécanisme d'adsorption

La diffusion intra-particule peut être décrite par 03 étapes consécutives :

- 1/ la diffusion externe (diffusion dans le film)
- 2/ la diffusion interne (diffusion dans les pores (macropores, mesopores et les micropores))
- 3/ adsorption (équilibre).

Le modèle de la diffusion a été utilisé afin de déterminer le phénomène limitant le mécanisme d'adsorption. L'expression de ce modèle est donnée par la relation : $q_t = K_i \cdot t^{0.5} + C$.

Ou K_i (mg/g.min^{0.5}) est la constante de vitesse de la diffusion intra-particule. Cette dernière peut être évaluée à partir de la pente de la courbe linéaire de $q_t=f(t^{1/2})$ (figure 3.18.a).

Les valeurs des constantes de la diffusion k_i et les coefficients de corrélation sont présentés dans le tableau 3.10. L'examen des figures indiquent que les courbes ne sont pas linéaires pour toutes les gammes de concentration étudiées, mais nous observons deux étapes de pentes différentes pour toutes les concentrations et pour tous les matériaux, indiquant que la diffusion intra-particule n'est pas la seule étape limitant la vitesse, mais d'autres processus peuvent aussi être impliqués dans le processus d'adsorption. En effet, pour élucider quel mécanisme contrôle la cinétique d'adsorption du BM sur nos adsorbants les modèles de la

diffusion interne et externe ont été appliqués. Ces modèles sont donnés par les équations suivantes respectivement :

$$\frac{q_t}{q_e} = 6 \left(\frac{D_1}{\pi a^2} \right)^{0.5} \cdot t^{0.5}$$

$$Bt = -0.4997 - \text{Ln} \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right)$$

$$B = \pi^2 \frac{D_2}{a^2}$$

a (μm) est le rayon moyen des particules des matériaux, D_1 et D_2 sont les coefficients de diffusion dans le film ($\text{um}^2.\text{s}^{-1}$) et coefficient de diffusion dans le pore ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$) respectivement. La courbe de $q_t/q_e = f(t^{1/2})$ de l'adsorption du BM sur le composite Bentonite-charbon actif-alginate est montré sur la figure 3.18. Pour vérifier quel processus est limitant, nous avons donné dans le tableau 3.10, les constantes de diffusions ainsi que les coefficients de corrélations correspondants aux modèles de la diffusion intra-particule, de la diffusion dans le film et la diffusion dans le pore. L'examen du tableau 3.10 indique que les valeurs des constantes de vitesse de la diffusion intra-particule augment en fonction de la concentration initiale du BM pour tous les adsorbants. Les coefficients de diffusion dans le film (D_1) diminuent lorsque la concentration augmente du BM, par contre les coefficients de diffusion dans le pore (D_2) diminuent légèrement lorsque la concentration initiale augmente. La diminution des coefficients de diffusion D_1 et D_2 en fonction de la concentration initiale peut être expliquée par la diminution des sites disponibles sur les différents adsorbants. Les résultats montrent aussi que la diffusion dans le pore est beaucoup plus rapide que la diffusion dans le film indiquant que le processus de diffusion est contrôlé par la diffusion dans le film. Des résultats similaires ont été observés par Augustine [24] et Pan et al [25].

Tableau 3. 4. Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur la bentonite (m = 0.2 g, V = 200 mL, Vitag=130 tr)

<i>T</i> (°C)	C (mg/L)	q_{mexp} (mg/g)	<i>Le modèle de pseudo-premier ordre</i>			<i>Le modèle de pseudo-second ordre</i>			
			q_{cal} (mg/g)	$K_1 \cdot 10^{+3}$ (L.min ⁻¹)	R ²	$K_2 \cdot 10^{+4}$ (g/mg.min)	q_{cal} (mg/g)	R ²	
Fit non linéaire									
Bentonite	30	25	21.2	21.2	233	0.998	220	21.6	0.994
		50	38.7	38.6	424	0.999	450	38.8	0.892
		100	89.5	87.2	435	0.948	139	88.4	0.801
		200	166.4	135.9	262	0.758	14.6	142.8	0.852
		300	173.8	149.0	102	0.850	11.8	154.0	0.902
		400	181.3	161.9	76.8	0.815	7.6	168.4	0.850
	40	25	19.4	17.7	148	0.961	210	18.1	0.973
		50	41.1	41.0	230	0.997	260	40.9	0.997
		100	101.3	99.0	142	0.996	73.3	99.8	0.997
		200	182	167.0	44.0	0.906	4.2	175.4	0.965
		300	197.9	182.5	56.0	0.943	5.64	189.6	0.983
		400	234	214.0	65.9	0.934	5.59	22.7	0.973
	50	25	20.1	20.7	ND	0.997	ND	20.7	0.997
		50	42.2	44.2	ND	0.986	ND	44.2	0.986
		100	90.6	94.8	ND	0.993	ND	94.8	0.993
		200	195.6	185.6	43	0.903	3.54	194.3	0.959
		300	215.5	190.2	43	0.852	2.7	204.4	0.925
		400	222	200.8	45	0.911	3.44	211.5	0.960
Fit linéaire									
30	25	21.2	19.10	169	0.971	29.7	21.57	0.999	
	50	38.7	11.47	44.0	0.405	565	41.84	0.999	
	100	89.5	15.029	1.59	0.301	48.1	89.445	0.999	
	200	166.4	73.69	2.10	0.729	0.956	169.20	0.996	
	300	173.8	66.68	1.81	0.470	1.06	175.74	0.996	
	400	181.3	72.24	2.31	0.587	1.34	184.16	0.998	

Tableau 3. 5. Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur le charbon actif (m = 0.2 g, V = 200 mL, Vitag=130 tr)

	<i>T</i> (°C)	C (mg/L)	<i>q</i> _{mexp} (mg/g)	Le modèle de pseudo-premier ordre		Le modèle de pseudo-second ordre			
				<i>q</i> _{cal} (mg/g)	<i>K</i> ₁ *10 ⁺³ (L.min ⁻¹)	Fit non linéaire			
						<i>R</i> ²	<i>K</i> ₂ *10 ⁺⁴ (g/mg.min)	<i>q</i> _{cal} (mg/g)	<i>R</i> ²
Charbon actif	30	25	22.75	22.24	270	0.987	240	22.85	0.998
		50	49.45	47.52	520	0.984	330	48.19	0.990
		100	106.9	90.41	136	0.819	24.9	94.59	0.907
		200	134.9	106.65	112	0.758	17.6	110.0	0.828
		300	153.4	125.79	83.0	0.574	6.88	132.2	0.630
		400	158.85	145.21	47.0	0.887	4.60	148.50	0.916
	40	25	25.9	25.1	89.0	0.959	77.1	25.80	0.982
		50	39.9	39.77	120	0.994	113.7	40.21	0.998
		100	87.5	80.47	41.8	0.887	8.15	84.36	0.956
		200	184.05	163.5	12.1	0.808	0.875	179.70	0.912
		300	204.55	175.8	15.4	0.797	0.908	194.52	0.899
		400	225.6	197.25	19.8	0.801	1.21	213.03	0.900
	50	25	29.9	29.93	199	0.976	-	29.88	0.976
		50	50.6	50.32	144	0.988	157	50.66	0.999
		100	111.8	107.73	58.0	0.948	10.3	111.32	0.987
		200	223.3	200.99	20.9	0.816	1.36	214.34	0.917
		300	243.3	217.16	21.0	0.829	1.30	233.33	0.924
		400	308.4	277.02	15.3	0.837	0.739	279.40	0.932
30					Fit linéaire				
	25	22.75	12.6	78.9	0.686	331	22.76	0.999	
	50	49.45	14.5	32.1	0.288	37.4	48.44	0.999	
	100	106.9	48.41	3.3	0.609	2.98	108.34	0.998	
	200	134.9	73.69	2.5	0.736	1.07	138.31	0.994	
	300	153.4	93.69	2.07	0.705	0.716	158.22	0.992	
	400	158.85	107.77	2.37	0.795	1.03	165.28	0.993	

Tableau 3. 6. Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur l'alginate (m = 0.2 g, V = 200 mL, Vitag=130 tr)

<i>T</i> (°C)	C (mg/L)	q_{mexp} (mg/g)	Le modèle de pseudo-premier ordre			Le modèle de pseudo-second ordre			
			qcal (mg/g)	$K_1 \cdot 10^3$ (L.min ⁻¹)	R ²	$K_2 \cdot 10^4$ (g/mg.min)	qcal (mg/g)	R ²	
<i>Alginate</i>	30	25	12.62	12.23	4.31	0.962	3.69	13.44	0.960
		50	33.41	34.45	2.72	0.977	0.61	42.77	0.962
		100	75.23	76.66	2.81	0.989	0.301	93.88	0.976
		200	167.27	171.75	2.68	0.995	0.126	211.35	0.988
		300	244.39	252.96	2.32	0.994	0.067	321.45	0.988
		400	311.26	318.03	2.64	0.994	0.063	393.22	0.986
		500	368.53	377.60	2.72	0.987	0.057	466.132	0.974
	40	25	13.1	11.32	2.91	0.772	1.82	14.27	0.746
		50	29.6	28.52	4.26	0.964	1.53	32.85	0.937
		100	71.5	72.37	3.99	0.969	0.54	83.87	0.945
		200	180	178.40	3.76	0.991	0.215	206.69	0.985
		300	293	289.57	3.92	0.996	0.143	332.96	0.994
		400	392.8	386.37	3.47	0.989	0.093	447.15	0.997
		500	478	476.0	2.77	0.993	0.052	572.01	0.997
	50	25	12.6	13.29	14.4	0.978	2.03	13.90	0.923
		50	26.1	25.84	18.0	0.999	1.36	27.00	0.985
		100	72.7	72.37	7.43	0.969	1.38	78.21	0.933
		200	174.4	173.37	10.47	0.980	0.925	184.63	0.960
		300	277.1	275.60	4.61	0.989	0.189	309.55	0.986
		400	374.3	371.40	5.27	0.989	0.172 ⁵	411.80	0.991
		500	495.5	491.63	4.98	0.985	0.112	554.91	0.968
30	Fit linéaire								
	25	12.62	11.94	3.01	0.984	2.96	14.37	0.991	
	50	33.41	40.04	3.87	0.958	0.596	42.42	0.976	
	100	75.23	83.93	3.53	0.965	0.259	95.60	0.981	
	200	167.27	177.68	3.16	0.973	0.117	213.21	0.991	
	300	244.39	259.82	2.74	0.975	0.06	326.79	0.987	
	400	311.26	330.29	3.07	0.984	0.059	400	0.987	
500	368.53	424.01	3.56	0.956	0.097	485.43	0.961		

Tableau 3. 7. Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur le composite bentonite-alginate ($m = 0.2$ g, $V = 200$ mL, Vitag=130 tr)

T (°C)	C (mg/L)	q_{mexp} (mg/g)	Le modèle de pseudo-premier ordre			Le modèle de pseudo-second ordre			
			q_{cal} (mg/g)	$K_1 \cdot 10^{+3}$ (L.min ⁻¹)	R^2	$K_2 \cdot 10^{+4}$ (g/mg.min)	q_{cal} (mg/g)	R^2	
30	25	22.7	21.58	3.43	0.969	1.71	24.78	0.970	
	50	42.5	43.25	3.14	0.975	0.698	50.95	0.990	
	100	84.6	88.24	2.12	0.986	0.175	112.41	0.994	
	200	180.2	186.62	2.31	0.995	0.097	232.63	0.992	
	300	242.2	261.75	1.57	0.997	0.0362	356.40	0.996	
	400	327.7	340.71	2.01	0.997	0.042	439.129	0.993	
	500	352.3	370.76	1.86	0.997	0.033	488.35	0.994	
	40	25	30.1	29.09	2.76	0.981	0.8	35.45	0.983
		50	44.9	44.05	2.51	0.979	0.46	54.48	0.984
		100	91.7	89.52	3.18	0.947	0.36	104.18	0.966
		200	191.2	194.58	2.36	0.998	0.086	247.92	0.998
		300	306.7	306.90	2.65	0.999	0.067	379.90	0.999
		400	386.6	388.32	2.89	0.999	0.060	473.25	0.997
		500	464.2	476.85	2.15	0.998	0.030	620.17	0.998
50	25	31.1	30.82	6.46	0.947	3.11	33.067	0.985	
	50	47.9	47.16	3.66	0.994	0.76	54.71	0.995	
	100	94.9	93.80	4.1	0.991	0.466	106.64	0.995	
	200	188.7	188.92	5.25	0.997	0.337	208.55	0.986	
	300	286.6	287.149	4.47	0.997	0.0187	321.33	0.984	
	400	375.0	381.76	4.83	0.996	0.0145	426.64	0.985	
	500	461.3	465.68	4.78	0.995	0.02	519.44	0.979	
30	25	22.7	21.34	3.16	0.981	1.58	25.79	0.993	
	50	42.5	41.14	3.07	0.987	0.67	50.94	0.992	
	100	84.6	86.48	2.34	0.985	0.16	113.76	0.991	
	200	180.2	181.27	2.51	0.991	0.10	228.31	0.989	
	300	242.2	239.84	1.75	0.992	0.042	342.46	0.980	
	400	327.7	340.35	2.35	0.990	0.0334	460.82	0.973	
	500	352.3	365.03	2.15	0.975	0.0267	512.82	0.967	

Tableau 3. 8. Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur le charbon actif-alginate ($m = 0.2$ g, $V = 200$ mL, $V_{itag}=130$ tr)

T (°C)	C (mg/L)	q_{mexp} (mg/g)	Le modèle de pseudo-premier ordre			Le modèle de pseudo-second ordre			
			q_{cal} (mg/g)	$K_1 \cdot 10^3$ (L.min ⁻¹)	R^2	$K_2 \cdot 10^4$ (g/mg.min)	q_{cal} (mg/g)	R^2	
Fit non linéaire									
Charbon actif-alginate	30	25	23.40	22.62	4.27	0.963	2.21	25.22	0.988
		50	38.24	38.38	2.74	0.989	0.58	47.078	0.980
		100	82.14	82.18	2.62	0.991	0.26	101.07	0.988
		200	172.93	175.62	2.40	0.999	0.105	220.38	0.995
		300	253.14	256.73	3.03	0.966	0.107	306.199	0.995
		400	315.67	324.78	2.53	0.996	0.06	404.38	0.990
		500	354.023	370.54	2.03	0.996	0.037	482.93	0.992
	40	25	24.2	23.23	7.69	0.982	4.54	25.59	0.968
		50	44.8	43.27	10.9	0.975	3.67	47.27	0.985
		100	89.	87.29	12.6	0.995	2.29	94.018	0.989
		200	203.1	201.41	15.6	0.998	1.39	214.02	0.986
		300	311	309.74	16.0	0.998	0.94	328.71	0.987
		400	410	406.66	13.7	0.998	0.57	435.04	0.985
		500	484.4	478.02	11.0	0.997	0.37	516.93	0.986
	50	25	33.1	32.39	4.06	0.994	1.35	36.80	0.994
		50	52.7	52.17	3.73	0.989	0.74	59.90	0.992
		100	105.1	102.3	5.17	0.979	0.64	112.69	0.994
		200	205.5	201.73	4.71	0.983	0.28	224.14	0.993
		300	296.6	291.90	4.29	0.991	0.16	328.62	0.996
		400	388.8	377.83	4.10	0.986	0.12	428.07	0.997
		500	453.5	446.18	3.07	0.988	0.064	527.23	0.995
Fit linéaire									
30	25	23.40	19.98	2.94	0.943	2.23	25.47	0.988	
	50	38.24	40.04	3.11	0.971	0.575	46.707	0.997	
	100	82.14	83.93	2.81	0.964	0.243	101.83	0.986	
	200	172.93	175.91	2.55	0.997	0.09	226.24	0.981	
	300	253.14	249.63	2.97	0.990	0.11	303.03	0.997	
	400	315.67	330.29	2.80	0.992	0.054	409.83	0.986	
	500	354.023	365.03	2.34	0.974	0.032	497.51	0.990	

Tableau 3. 9. Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur le composite bentonite-charbon actif-alginate ($m = 0.2$ g, $V = 200$ mL, Vitag=130 tr)

T ($^{\circ}C$)	C (mg/L)	q_{mexp} (mg/g)	Le modèle de pseudo-premier ordre			Le modèle de pseudo-second ordre		
			q_{cal} (mg/g)	$K_1 * 10^3$ (L.min $^{-1}$)	R^2	$K_2 * 10^4$ (g/mg.min)	q_{cal} (mg/g)	R^2
Fit non linéaire								
30	25	19.5	19.5	1.56	0.923	0.47	26.62	0.999
	50	43.1	44.53	2.07	0.994	0.33	57.00	0.996
	100	94.7	95.48	2.55	0.964	0.22	116.92	0.960
	200	210.3	210.24	3.26	0.998	0.15	244.73	0.991
	300	316.7	317.29	2.88	0.988	0.08	379.05	0.975
	400	408.3	408.06	2.84	0.998	0.063	484.88	0.994
	500	479.6	477.81	3.05	0.994	0.61	561.63	0.996
40	25	26.5	26.10	10.8	0.975	6.64	27.94	0.969
	50	53.8	52.09	12.0	0.985	3.96	55.31	0.994
	100	113.5	109.68	13.2	0.987	2.02	116.47	0.993
	200	210.5	210.008	11.0	0.999	0.93	220.40	0.971
	300	311	308.63	14.2	0.998	0.86	369.408	0.985
	400	409.6	406.77	10.5	0.996	0.43	432.02	0.985
	500	499.2	495.89	9.23	0.997	0.30	529.39	0.985
50	25	30.2	29.25	10.96	0.985	6.092	31.19	0.992
	50	55.4	53.96	8.31	0.978	2.3	58.08	0.996
	100	114.1	108.64	10.4	0.961	1.49	116.55	0.997
	200	214.7	207.62	10.8	0.995	0.85	221.07	0.986
	300	311	304.88	8.9	0.988	0.44	326.34	0.997
	400	404.2	394.65	8.66	0.983	0.34	423.42	0.995
	500	471.5	479.51	7.39	0.990	0.22	518.32	0.954
Fit linéaire								
30	25	19.5	19.29	2.05	0.919	0.22	33.00	0.896
	50	43.1	44.43	2.33	0.979	0.34	56.40	0.992
	100	94.7	98.79	2.82	0.991	0.18	119.90	0.984
	200	210.3	206.43	3.17	0.997	0.15	244.49	0.998
	300	316.7	323.75	3.04	0.998	0.065	390.62	0.989
	400	408.3	395.44	2.78	0.992	0.063	485.43	0.998
	500	479.6	464.05	2.93	0.995	0.062	558.65	0.999

Tableau 3. 10. Résultats de la diffusion intra-particule et des coefficients de diffusion à différentes concentration de l'adsorption du BM.

Les adsorbants	C (mg/L)	Diffusion intra- particule		Diffusion dans le film		Diffusion dans le pore	
		$k_{id} * 10^{+3}$	R ²	$k_{df} * 10^{+3}$	R ²	$K_{pd} * 10^{+3}$	R ²
<i>Bentonite</i>	25	79	ND	143	ND	7.15	0.986
	50	43	ND	175	ND	3.19	0.426
	100	220	0.709	3.52	0.702	10.2	0.864
	200	1570	0.981	1.55	0.964	8.54	0.959
	300	1480	0.993	1.21	0.945	8.41	0.984
	400	1430	0.986	1.54	0.985	8.95	0.933
<i>Charbon actif</i>	25	77	0.32	75.4	0.671	19.2	0.948
	50	2640	0.97	30.2	0.268	56.7	0.733
	100	2110	0.996	32.7	0.609	13.6	0.966
	200	1590	0.991	24.4	0.734	13.8	0.865
	300	1045	0.872	2.01	0.699	14.1	0.975
	400	168	0.644	2.34	0.973	14.7	0.991
<i>Alginate</i>	25	580	0.668	47.6	0.984	50	0.990
	50	1880	0.981	3.73	0.961	38	0.742
	100	3770	0.981	3.53	0.965	54	0.989
	200	7480	0.994	3.11	0.975	50	0.979
	300	10480	0.970	2.74	0.975	44	0.993
	400	14720	0.983	3.07	0.984	42.1	0.965
	500	18650	0.992	3.55	0.956	47.1	0.979
<i>Bentonite-alginate</i>	25	790	0.958	25.4	0.927	40	0.970
	50	1800	0.966	28.2	0.979	38.7	0.993
	100	3220	0.993	23.3	0.987	37.3	0.985
	200	6580	0.983	2.51	0.986	31.1	0.980
	300	7260	0.980	1.75	0.991	39.0	0.990
	400	12660	0.987	2.35	0.992	37.1	0.987
	500	12860	0.985	2.15	0.990	33.2	0.950
<i>Charbon actif-alginate</i>	25	830	0.988	2.94	0.993	38.3	0.979
	50	1590	0.958	3.11	0.971	337	0.982
	100	3180	0.979	2.81	0.964	42.9	0.967
	200	6860	0.995	2.55	0.997	40.5	0.978
	300	10200	0.995	2.97	0.990	40	0.996
	400	13460	0.984	2.88	0.991	40.3	0.996
	500	12830	0.985	2.34	0.974	42.9	0.988
<i>Bentonite-charbon actif-alginate</i>	25	772	0.906	1.74	0.966	40.7	0.996
	50	1942	0.972	2.29	0.990	40.7	0.920
	100	4233	0.995	2.96	0.997	43.7	0.975
	200	9066	0.997	3.15	0.997	44.7	0.995
	300	14290	0.997	3.04	0.998	43.1	0.997
	400	16372	0.993	2.85	0.998	45.2	0.997
	500	19487	0.996	2.83	0.997	40.1	0.993

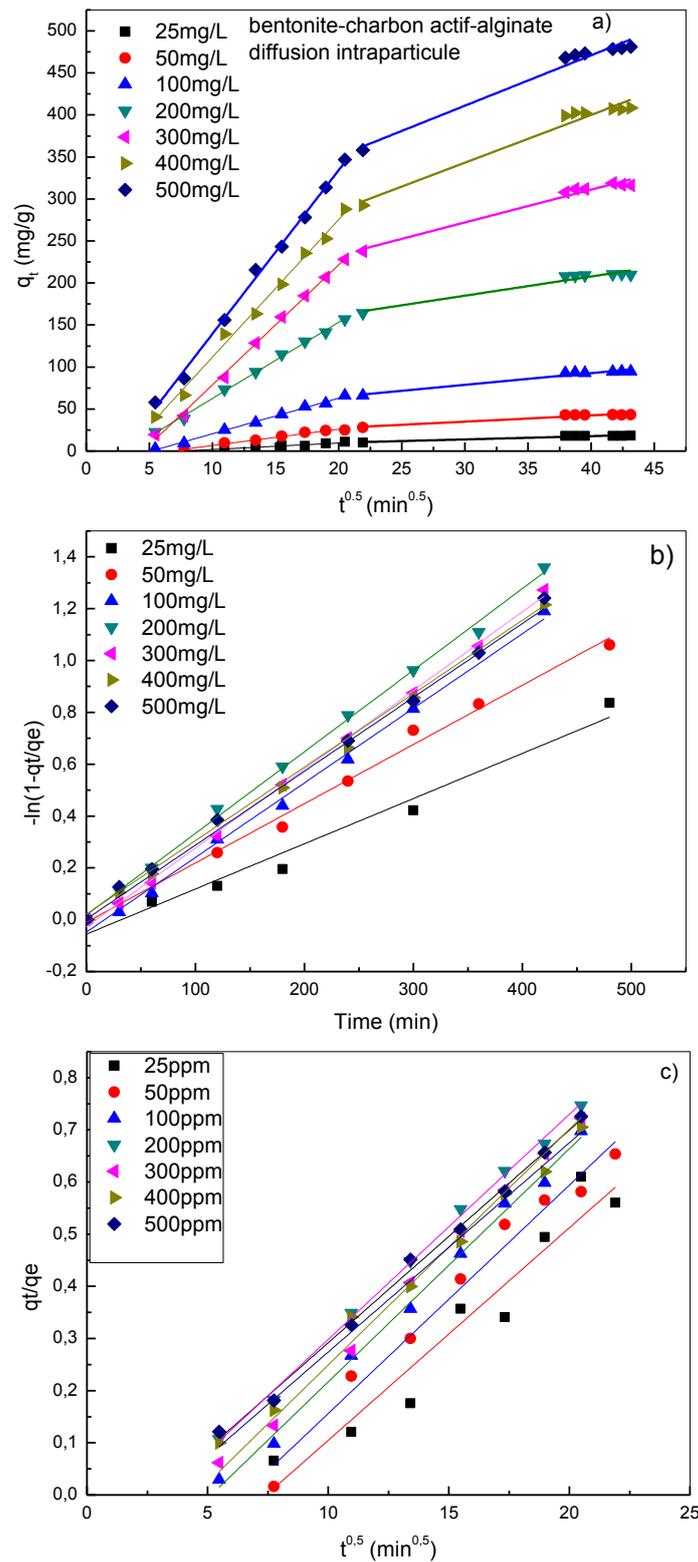


Figure 3. 18. Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption de: la diffusion intraparticulaire, la diffusion dans le film et la diffusion dans le pore du composite bentonite-charbon actif-alginate.

3.3 Etude des isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption, qui sont les représentations graphiques de la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant en fonction de la concentration du même adsorbat en solution à l'équilibre avec l'adsorbat.

La forme de ces isothermes suggère, mais ne confirment pas le types d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Toute isotherme d'adsorption est caractérisée par son allure générale et sa pente à l'origine[26].

Les isothermes selon Gill ont été classés en quatre types [27] : type C, type L, type H et type S. Des isothermes complexes peuvent être obtenues, et sont considérés comme des isothermes hybrides des quatre types précédents.

3.3.1 Analyse des isothermes de la bentonite et du charbon actif

Les isothermes de ces adsorbants ont été obtenues à 03 températures (30, 40 et 50°C). Les points d'équilibre de ces isothermes ont été obtenus à partir des cinétiques d'adsorption à l'équilibre. L'allure de ces isothermes est de type H qui décrit une interaction forte entre l'adsorbat et l'adsorbant, ou la pente à l'origine est très élevée figure (3.19.A et B). Cette situation montre que le BM a une grande affinité pour les matériaux bentonite et charbon actif. Les points isoélectriques de ces matériaux sont respectivement 7.4 et 10.7 et leur surface sont respectivement 45, 407.7 m²/g. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont relativement équivalentes, ceci montre que l'interaction forte entre le BM et les matériaux est dûe plutôt à des interactions électrostatiques. L'examen de la figure 3.19.A et B indique que les quantités adsorbées augmentent en fonction de la température et indiquent que les processus sont endothermiques. Connaissant l'aire moléculaire du BM nous pouvons estimer les surfaces spécifiques des matériaux à partir de l'équation suivante [28]:

$$S_{sp} = \frac{q_{max}}{M_{BM}} A_v A_{BM}$$

$$S_{sp} = \frac{187.10^{-3}}{319.87} * 6.02 * 10^{23} * 130 * 10^{-20} = 457.5 \text{ m}^2/\text{g} \text{ (la bentonite)}$$

$$S_{sp} = \frac{157.47.10^{-3}}{319.87} * 6.02 * 10^{23} * 130 * 10^{-20} = 385.26 \text{ m}^2/\text{g} \text{ (le charbon actif)}$$

La quantité adsorbée du BM sur la bentonite est plus élevée que sur le charbon actif due probablement à la surface spécifique élevée de la bentonite, déterminée par adsorption du BM. La surface BET de la bentonite ne reflète pas la réalité car l'argile avant le mesure de la surface a été soumise à une désorption à haute température ce qui diminue sa surface.

3.3.2 Analyse d'isotherme de l'alginate

Sur la figure 3.19.C, nous avons présenté l'isotherme d'adsorption à différentes températures, nous observons que la forme de l'isotherme est de type S avec un point d'inflexion. Cette isotherme selon Gil décrit la plupart du temps une adsorption coopérative dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celles entre adsorbant-adsorbat.

La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les polluants polaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur des surfaces organiques [18]. L'isotherme de type S apparaît quand l'énergie de liaison dans la première couche est plus faible que l'énergie de liaison entre les molécules du micropolluant. Ceci est du au fait que les ions BM chargés positivement ont la même charge que les billes d'alginate réticulées par Ca^{+2} , et par conséquent une faible affinité d'adsorption est observée.

3.3.3 Analyse des isothermes des composites

D'après l'allure générale des isothermes d'adsorption des composites, il est très difficile de distinguer à quel type d'isotherme appartiennent –t-il ces isothermes. Mais d'une façon générale, l'allure de ces isothermes semble appartenir aux isothermes de Gil de type L sans plateau strict pour les concentrations un peu élevées. En revanche pour les faibles concentrations, les isothermes semblent de type S ou les interactions sont plutôt faibles entre la première couche du bleu de méthylène adsorbée et la surface des billes de composites. Nous proposons que ces isothermes soient de type hybride entre le type S et le type L.

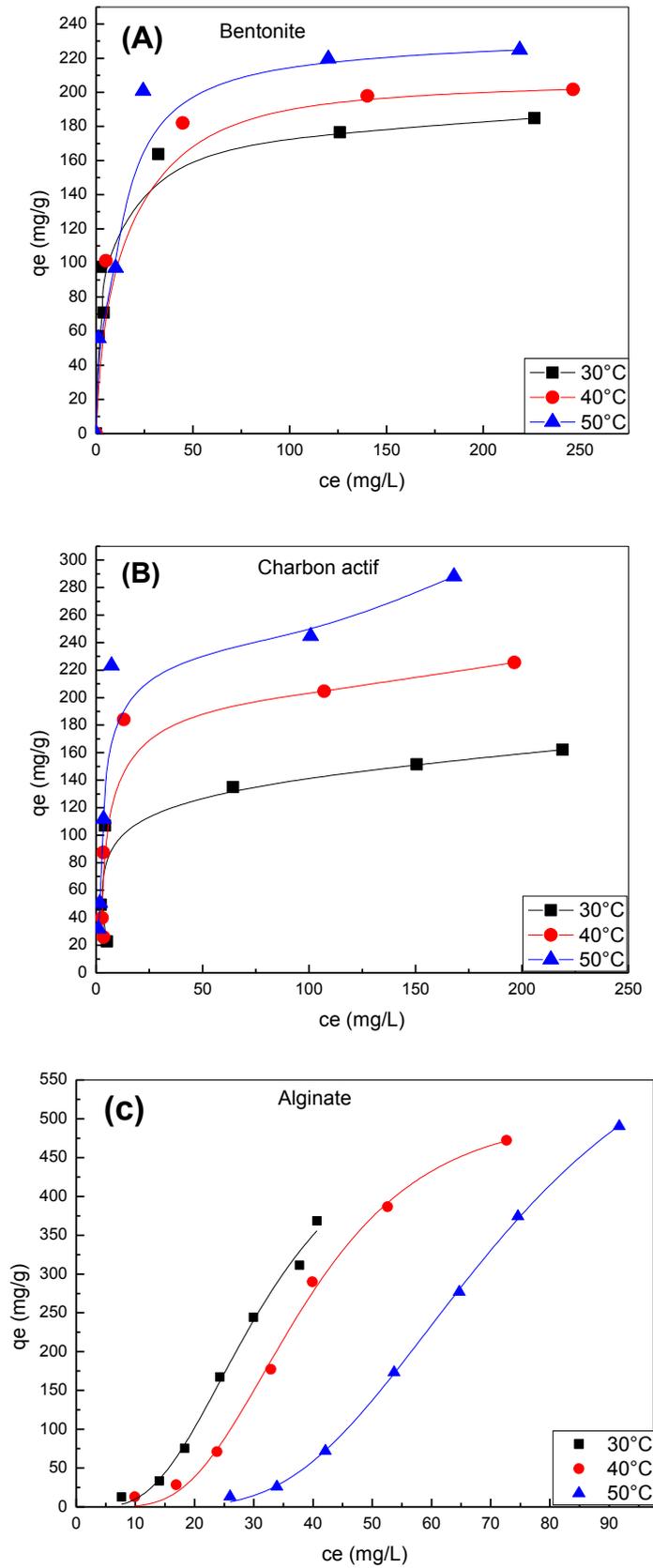


Figure 3. 19. Représentation graphique des isothermes de l'adsorption du BM sur les adsorbants (m=0.2g ; V=200 mL ; Vit=130 tr/min).

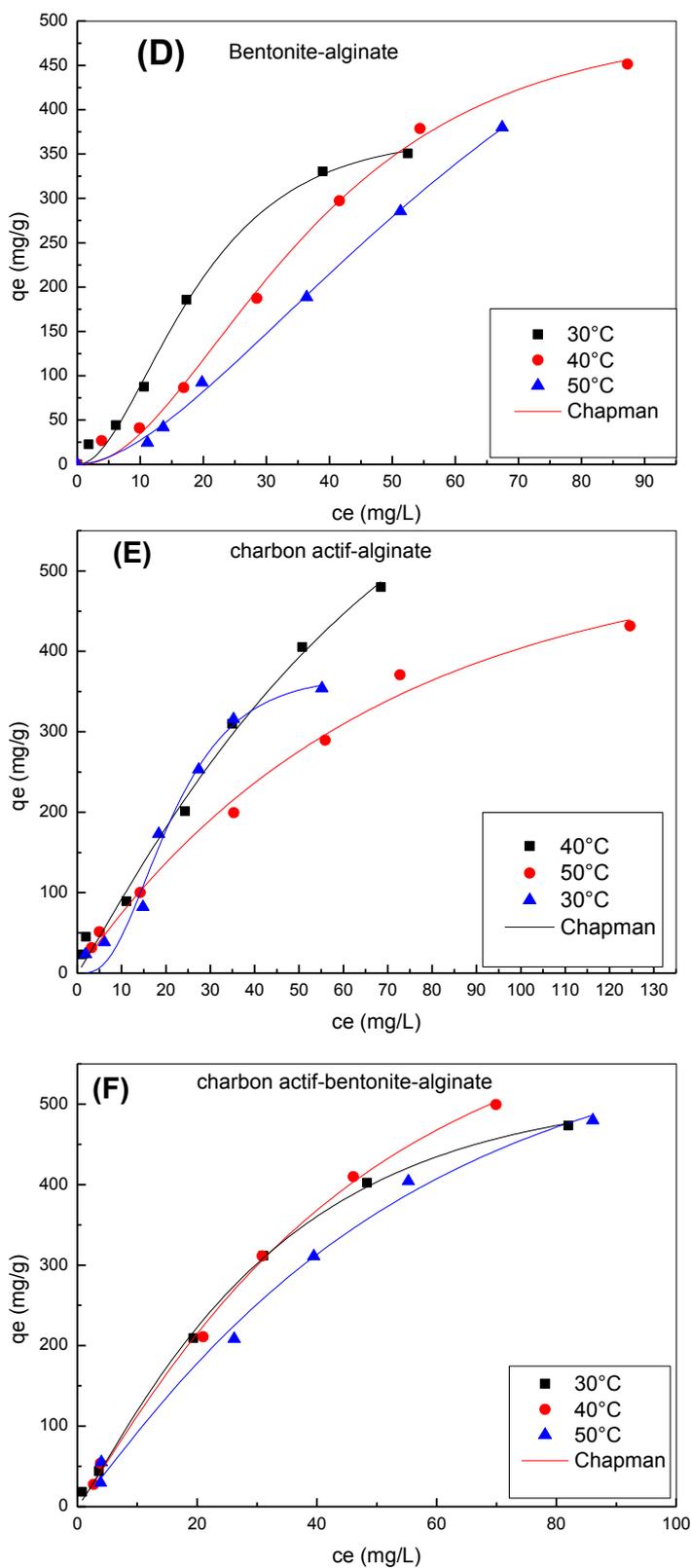


Figure 3. 20. Représentation graphique des isothermes de l'adsorption du BM sur les adsorbants composites ($m=0.2g$; $V=200$ mL ; $Vit=130$ tr/min).

3.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans ce travail, les modèles que nous avons étudié sont les modèles de Langmuir, Freundlich et Chapman. Les formes non linéaires ont été appliquées et les coefficients de corrélations R^2 sont mentionnés dans le tableau 3.11.

- **Bentonite, Charbon actif et Alginate**

Les coefficients de corrélation R^2 obtenus dans le cas des modèles de Langmuir et Freundlich sont compris entre 0.787 et 0.999, dans le cas de l'adsorption du BM sur les matériaux bentonite et charbon actif. L'examen du tableau indique que le modèle de Langmuir est le meilleur modèle qui décrit bien les résultats expérimentaux car les R^2 sont les plus élevés[29]. En outre, les capacités d'adsorption augmentent en fonction de la température. Les valeurs de $1/n$ de Freundlich sont toutes inférieures à 1, ce qui montre que l'adsorption du BM sur les matériaux est favorable[30].

En ce qui concerne l'alginate, nous remarquons que le meilleur fit obtenu est celui du modèle de Chapman. Dans ce modèle, les coefficients de corrélations sont supérieurs à 0.99 et les quantités adsorbées calculées varient de 487.6 à 652.5 mg/g quand la température augmente de 30 à 50°C, indiquant de ce fait que le processus d'adsorption est endothermique.

- **Les composites bentonite-alginate et charbon actif-alginate**

Le fit non linéaire montre des valeurs de corrélations R^2 élevés dans le cas du modèle de Chapman. Les coefficients sont compris entre 0.994 et 0.997. Les quantités adsorbées sont dans l'ordre 370, 481 et 709 mg/g en fonction de la température.

- **Le composite bentonite-charbon actif-alginate**

Nous observons que les 3 modèles fissent bien les résultats expérimentaux car les coefficients sont tous compris entre 0.829 et 0.997 et les quantités adsorbées calculées sont proches des valeurs expérimentales mais nous pensons que le modèle de Chapman traduit bien les résultats expérimentaux. Les coefficients de corrélation dans ce modèle sont supérieurs à 0.99. Les quantités adsorbées sont respectivement de 515 mg/g à 30°C, 641.2 mg/g à 40°C et 603.6 mg/g à 50°C. Les valeurs de $1/n$ de Freundlich sont toutes inférieures à 1 et proches de 0.7, suggérant que le processus d'adsorption est favorable.

Dans le tableau 3.12, nous avons résumé les capacités d'adsorption maximales obtenus par tous les adsorbants.

Tableau 3. 11 : Les résultats de la modélisation des isothermes

	T (°C)	Langmuir			Freundlich			Chapman		
		qcal (mg/g)	K _a (L.min ⁻¹)	R ²	K _{2f} ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})	1/n	R ²	qm	k	R ²
Bentonite	30	182.4	0.289	0.946	69.4	0.191	0.923	-	-	-
	40	205.1	0.189	0.999	88.3	0.159	0.968	-	-	-
	50	238.2	0.113	0.938	72.7	0.224	0.885	-	-	-
Charbon actif	30	155.0	0.325	0.998	64.32	0.173	0.925	-	-	-
	40	235.20	0.119	0.895	53.95	0.282	0.787	-	-	-
	50	284.6	0.211	0.928	79.19	0.255	0.808	-	-	-
Alginate	30	-	-	-	0.037	2.11	0.964	487.6	0.072	0.991
	40	-	-	-	1.844	1.31	0.93	502.3	0.067	0.995
	50	-	-	-	0.544	1.76	0.818	652.5	0.04	0.999
Bentonite- alginate	30	914.47	0.0130	0.977	16.74	0.786	0.965	370	0.075	0.994
	40	1478.25	0.0050	0.967	11.24	0.843	0.953	481	0.040	0.995
	50	3167.11	0.00187	0.986	3.85	1.090	0.997	709	0.018	0.997
Charbon actif- alginate	30	1272.47	0.0077	0.939	14.98	0.811	0.926	368.7	0.088	0.969
	40	1587.28	0.0065	0.825	16.51	0.804	0.782	790	0.014	0.986
	50	754.41	0.0114	0.935	21.76	0.632	0.894	519.1	0.014	0.988
Bentonite- charbon actif- alginate	30	756.97	0.0215	0.960	38.143	0.585	0.985	515	0.033	0.997
	40	982.47	0.0149	0.993	25.007	0.714	0.975	641.2	0.023	0.996
	50	994.06	0.113	0.829	22.862	0.699	0.959	603.6	0.02	0.990

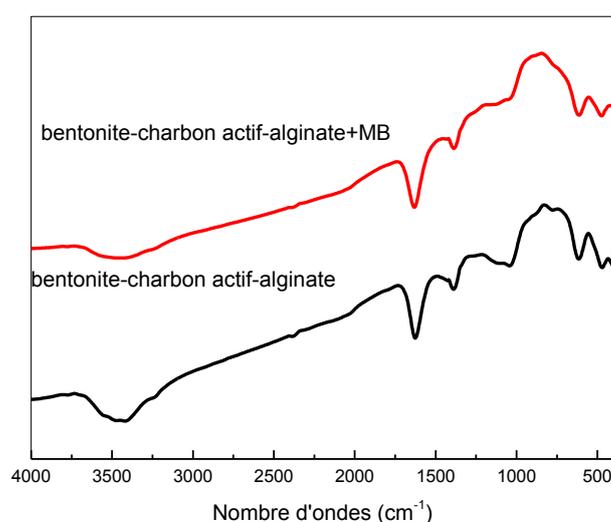
Tableau 3. 12. Capacités d'adsorption des matériaux 30°C.

Les adsorbants	q_m (mg/g)
La bentonite	182.4
Le charbon actif	155.0
L'alginate	488.0
Le composite bentonite-alginate	370.0
Le composite charbon actif-alginate	369.0
Le composite bentonite-charbon actif-alginate	515.0

3.4 Analyse par IR du mécanisme

Sur la figure 3.21, nous avons donné les spectres IR seulement du composite bentonite-charbon actif-alginate avant et après adsorption du BM.

Après l'adsorption du BM sur le composite bentonite-charbon actif-alginate, de nombreux groupes sont déplacés. Les bandes à 3421, 2384, 1627 et 1130 cm^{-1} ont shiftées à des fréquences plus élevées à 3433, 2395, 1631 et 1165 cm^{-1} , respectivement, tandis que le pic à 3468 cm^{-1} légèrement décalé vers une bande de fréquence inférieure à 3464 cm^{-1} . Au contraire, les pics à 1045 et 775 cm^{-1} ont disparu après adsorption. Le changement et la disparition de différents groupes fonctionnels actifs sur le composite bentonite-charbon actif-alginate après adsorption indique l'interaction possible des sites de surface avec des ions BM.

**Figure 3. 21.** Spectres IR avant et après adsorption du BM.

3.5 Influence de la température

3.5.1 Paramètres thermodynamiques

Les données expérimentales pour l'adsorption du BM sur nos adsorbants à différentes températures ont été appliquées pour déterminer les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), la variation d'enthalpie (ΔH°), et la variation d'entropie (ΔS°) en utilisant les équations de Van't Hoff [31] :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_o \quad (1)$$

$$K_o = \frac{q_e}{C_e} \quad (2)$$

$$\ln K_o = \frac{-\Delta G_o}{RT} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3)$$

Où :

ΔH° : l'enthalpie (kJ/mol), ΔS° : l'entropie en (J/mol. K), T: la température en kelvin

R : la constante des gaz parfaits (R= 8.314 J/ mol. K), q_e : la quantité adsorbée (mg/g) et C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L).

A partir du graphe $\ln (q_e/c_e)=f(1/T)$ (figure 3.22), on trouve une droite de pente ($-\Delta H^\circ /R$) et d'ordonnée à l'origine ($\Delta S^\circ/R$).

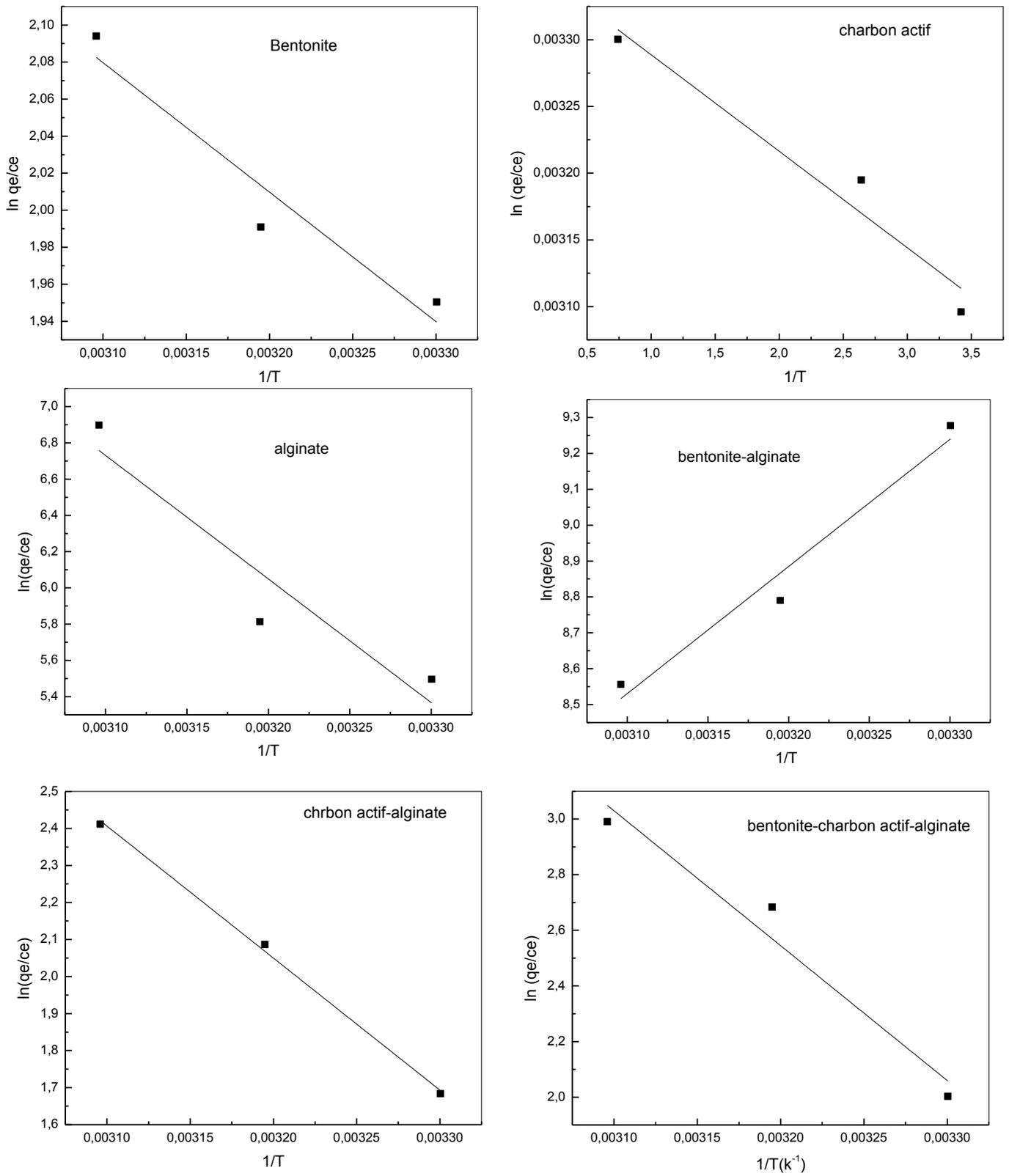


Figure 3. 22. La détermination de ΔS_{ads} et ΔH_{ads} .

D'après les résultats que nous avons obtenus (tableau 3.13), nous constatons que les valeurs de l'énergie libre ΔG_{ads}° à différentes températures sont négatives pour tous les adsorbants, ces valeurs montrent que la nature de l'adsorption est spontanée et naturelle.

La valeur de ΔG_{ads}° diminue pour la bentonite, le charbon actif, le charbon actif-alginate, le bentonite-charbon actif-alginate lorsque la température augmente, ce qui montre probablement que l'adsorption est favorable aux hautes températures[32].

En générale, les valeurs de nos ΔG° sont toutes inférieures à 33kJ/mol. En littérature, les valeurs de ΔG° sont respectivement inférieures à 80 et 400kJ/mol pour l'adsorption physique et l'adsorption chimique [33, 34].

Donc nous pouvons conclure que les valeurs de nos ΔG° sont dans la gamme de la physisorption.

Les valeurs positives de ΔH_{ads}° indiquent que l'adsorption du BM sur bentonite, charbon actif, charbon actif-alginate, alginate et bentonite-charbon actif-alginate est endothermique ainsi qu'une température plus élevée facilite l'adsorption [35] et exothermique pour la bentonite-alginate[32].

La valeur positive de ΔS_{ads}° pour bentonite, charbon actif, actif-alginate, bentonite-charbon actif-alginate montre que les systèmes sont moins ordonnés que les molécules de BM en phase liquide et que l'affinité BM-adsorbant est très importante [36]. Par contre, il est négative pour l'alginate et la bentonite-alginate suggérant une diminution dans le caractère aléatoire à l'interface solide / solution pendant l'adsorption[33].

3.5.2 Calcul de l'énergie d'activation

Les énergies d'activation ont été obtenues à partir de l'équation d'Arrhenius :

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (4)$$

Nous voyons si nous portons sur un graphe $\ln k$ en fonction de $1/T$, l'ordonnée du point d'intersection de la droite avec l'axe $1/T=0$ est égale à $\ln A$ et la pente de la droite est égale à

$-E_a/R$ (figure non présenté). Les valeurs de E_a ont été présentées dans le tableau 3.13.

Ou, k_2 (g/mg min) est la constante de vitesse obtenue du model cinétique de pseudo second ordre. E_a (kJ/mol) est l'énergie d'activation d'Arrhenius de l'adsorption et A est le facteur d'Arrhenius, R est la constante des gaz qui est égale à 8.314 J/mole K et T (K) est la température du système. Les énergies d'activation pour les systèmes étudiées sont supérieures à 26.9 kJ/mol, cela montre que le mécanisme d'adsorption n'est pas contrôlé par la diffusion mais plutôt par la réaction d'adsorption[37].

Tableau 3. 13. les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 relatifs à l'adsorption du bleu du méthylène sur les adsorbants.

Les adsorbants	T(K)	ΔH (KJmol ⁻¹)	ΔS (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJmol ⁻¹)	E_a (kJ/mol)
Bentonite	303	35.8	190.5	-21.92	-
	313			-23.83	
	323			-25.73	
Charbon actif	303	109.6	426.5	-19.67	-
	313			-23.94	
	323			-28.20	
Alginate	303	56.7	231.6	-13.5	39.4
	313			-15.83	
	323			-18.15	
Bentonite-alginate	303	-27.6	-13.7	-31.74	26.9
	313			-31.88	
	323			-32.021	
Charbon actif-alginate	303	29.7	169.6	-21.65	44.74
	313			-23.34	
	323			-25.04	
Bentonite-Charbon actif-alginate	303	40.2	207.1	-22.58	58.3
	313			-24.65	
	323			-26.72	

3.6 Régénération (cas du composite bentonite-charbon actif-alginate)

La régénération de l'adsorbant est un facteur économique important pour les procédés de traitement. Ce processus est focalisé sur le mécanisme de régénération d'adsorbants chargés de colorant, leur recyclage, et leur réutilisation et à lutter contre la pollution secondaire [17].

L'étude de la régénération a été réalisée immédiatement après l'adsorption du BM sur le composite. Pour cela, la concentration initiale du BM utilisée était de 100 mg/L. Les échantillons de bentonite-charbon actif-alginate saturés avec le BM ont été recueillis et ensuite lavés doucement avec de l'eau distillée pour éliminer les particules résiduelles de colorant. Après cela, les particules ont été séchées et versées dans une fiole de 250 ml contenant 200 ml de méthanol. Le mélange a été ensuite agité sur un bain d'eau. Après l'équilibre, la concentration a été calculée. Ces expériences ont été répétées six fois, et le rendement de l'élimination (R%) a été déterminé. Les résultats de la régénération sont portés sur l'histogramme de la figure 3.23.

Après 06 cycles d'adsorption et de désorption, nous obtenons les pourcentages d'élimination suivants 94,42%, 90,33%, 86,07%, 80,14%, 79,15% et 75,47%). Nous observons une légère diminution de la capacité d'élimination après ces tests. Ce résultat démontre que le composite préparé peut être réutilisé comme adsorbant plusieurs fois. Ce qui est bien sur le plan économique.

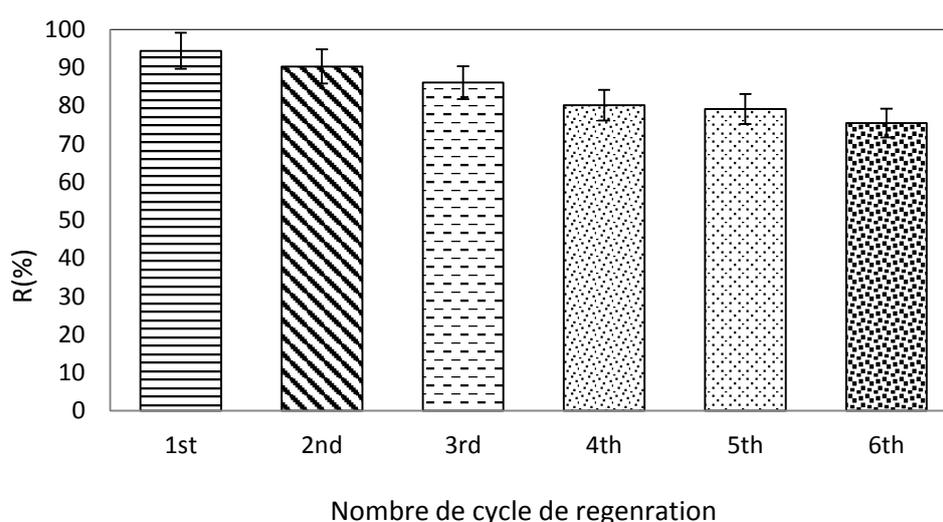


Figure 3. 23. Histogramme de la regeneration du composite.

Références bibliographiques

- [1] S.K. Papageorgiou, E.P. Kouvelos, E.P. Favvas, A.A. Sapalidis, G.E. Romanos, F.K. Katsaros, Metal–carboxylate interactions in metal–alginate complexes studied with FTIR spectroscopy, *Carbohydrate Research* 345 (2010) 469-473.
- [2] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, S. Sahnoun, C. Tiar, F. Gomri, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2,4,5-trichlorophenol, *Applied Clay Science* 90 (2014) 81-87.
- [3] M.A. Islam, I.A.W. Tan, A. Benhouria, M. Asif, B.H. Hameed, Mesoporous and adsorptive properties of palm date seed activated carbon prepared via sequential hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation, *Chemical Engineering Journal* 270 (2015) 187-195.
- [4] C. Bertagnolli, S.J. Kleinübing, M.G.C. da Silva, Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds, *Applied Clay Science* 53 (2011) 73-79.
- [5] G. Pasparakis, N. Bouropoulos, Swelling studies and in vitro release of verapamil from calcium alginate and calcium alginate–chitosan beads, *International Journal of Pharmaceutics* 323 (2006) 34-42.
- [6] A. Benhouria, M.A. Islam, H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, B.H. Hameed, Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue, *Chemical Engineering Journal* 270 (2015) 621-630.
- [7] W.-T. Kim, H. Chung, I.-S. Shin, K.L. Yam, D. Chung, Characterization of calcium alginate and chitosan-treated calcium alginate gel beads entrapping allyl isothiocyanate, *Carbohydrate Polymers* 71 (2008) 566-573.
- [8] A.F. Hassan, A.M. Abdel-Mohsen, M.M.G. Fouda, Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption, *Carbohydrate Polymers* 102 (2014) 192-198.
- [9] A.F. Hassan, A.M. Abdel-Mohsen, H. Elhadidy, Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads, *International Journal of Biological Macromolecules* 68 (2014) 125-130.
- [10] M.D. Donohue, G.L. Aranovich, Classification of Gibbs adsorption isotherms, *Advances in Colloid and Interface Science* 76–77 (1998) 137-152.
- [11] P.L. LUCIANI, R. ROUQUEROL, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, *Technique de l'ingénieur*.

- [12] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, Adsorption of 2,4,5-trichlorophenol by organo-montmorillonites from aqueous solutions: Kinetics and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal* 170 (2011) 120-126.
- [13] M. Auta, B.H. Hameed, Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 502-509.
- [14] M. Auta, B.H. Hameed, Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 105 (2013) 199-206.
- [15] R. Calvet, *Les pesticides dans le sol: conséquences agronomiques et environnementales*, Editions France Agricole 2005.
- [16] S. Barreca, S. Orecchio, A. Pace, The effect of montmorillonite clay in alginate gel beads for polychlorinated biphenyl adsorption: Isothermal and kinetic studies, *Applied Clay Science* 99 (2014) 220-228.
- [17] A.A. Oladipo, M. Gazi, Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: Optimization and modelling using non-linear regression technique, *Journal of Water Process Engineering* 2 (2014) 43-52.
- [18] G. Crini, P.M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*, Presses universitaires de Franche-Comté 2007.
- [19] M. Auta, B.H. Hameed, Acid modified local clay beads as effective low-cost adsorbent for dynamic adsorption of methylene blue, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 1153-1161.
- [20] J. Chang, J. Ma, Q. Ma, D. Zhang, N. Qiao, M. Hu, H. Ma, Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite, *Applied Clay Science* 119, Part 1 (2016) 132-140.
- [21] N. Kannan, M.M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, *Dyes and Pigments* 51 (2001) 25-40.
- [22] A.F. Hassan, A.M. Abdel-Mohsen, M.M.G. Fouda, Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption, *Carbohydrate Polymers* 102 (2014) 192-198.
- [23] A. Benhouria, M.A. Islam, H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, B.H. Hameed, Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue, *Chemical Engineering Journal*.
- [24] A.E. Ofomaja, Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust, *Bioresource Technology* 101 (2010) 5868-5876.

- [25] J. Pan, H. Yao, X. Li, B. Wang, P. Huo, W. Xu, H. Ou, Y. Yan, Synthesis of chitosan/ γ -Fe₂O₃/fly-ash-cenospheres composites for the fast removal of bisphenol A and 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 190 (2011) 276-284.
- [26] G. Crini, P.M. Badot, É. Guibal, *Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application*, Presses universitaires de Franche-Comté 2009.
- [27] C.H. Giles, T. MacEwan, S. Nakhwa, D. Smith, 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* (1960) 3973-3993.
- [28] Y. Yukselen, A. Kaya, Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils, *Engineering Geology* 102 (2008) 38-45.
- [29] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 2-10.
- [30] M. Auta, B.H. Hameed, Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue, *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 352-361.
- [31] R. Krug, W. Hunter, R. Grieger, Enthalpy-entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the analysis of van't Hoff and Arrhenius data, *The Journal of Physical Chemistry* 80 (1976) 2335-2341.
- [32] S. Mondal, K. Sinha, K. Aikat, G. Halder, Adsorption thermodynamics and kinetics of ranitidine hydrochloride onto superheated steam activated carbon derived from mung bean husk, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 187-195.
- [33] R. Elmoubarki, F.Z. Mahjoubi, H. Tounsadi, J. Moustadraf, M. Abdennouri, A. Zouhri, A. El Albani, N. Barka, Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Water Resources and Industry* 9 (2015) 16-29.
- [34] Z. Luo, M. Gao, S. Yang, Q. Yang, Adsorption of phenols on reduced-charge montmorillonites modified by bispyridinium dibromides: Mechanism, kinetics and thermodynamics studies, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 482 (2015) 222-230.
- [35] M.A. Shaker, Adsorption of Co(II), Ni(II) and Cu(II) ions onto chitosan-modified poly(methacrylate) nanoparticles: Dynamics, equilibrium and thermodynamics studies, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 57 (2015) 111-122.

[36] U. Isah A, G. Abdulraheem, S. Bala, S. Muhammad, M. Abdullahi, Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon, *International Biodeterioration & Biodegradation* 102 (2015) 265-273.

[37] R. Sennour, G. Mimane, A. Bengahem, S. Taleb, Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated montmorillonite, *Applied Clay Science* 43 (2009) 503-506.

Chapitre 4

Chapitre 4: Étude de l'élimination du bleu de méthylène et l'acide bleu 29 par les billes composite de chitosane-bentonite : étude en batch et en lit fixe

Introduction

Le chitosane est un biopolymère naturel, il a été très utilisé comme adsorbant des colorants. Sa nature hydrophobique, sa biocompatibilité, sa biodégradabilité, ses propriétés antibactériennes, sa non toxicité, son coût très bas, des cinétiques d'adsorption rapides et sa disponibilité ont augmenté les applications du chitosane dans les processus d'adsorption. Il a été reporté que le chitosane peut adsorber des colorants anioniques en système mono ou binaire. Les groupes amine et hydroxyle présents dans le chitosane peuvent servir comme sites de réaction et de coordination pour l'adsorption de différents groupes de polluants. Cependant, sa conductivité limitée, sa surface spécifique très faible, sa sensibilité au pH et sa porosité très faible ont réduit les applications du chitosane à l'échelle industrielle. Pour surmonter ces inconvénients, des composites à base de chitosane ont été préparés et ont montré une résistance à un environnement acide avec des capacités d'adsorption meilleures[1].

Les résultats de cette étude seront présentés en deux parties :

La première est consacrée à l'adsorption en batch de deux colorants cationique (BM) et anionique (AB 29) sur le composite chitosane-bentonite et leurs matériaux précurseurs.

La deuxième partie traite de l'adsorption en lit fixe des mêmes colorants sur le même composite.

Le but de cette étude est de comparer les deux techniques et de trouver la meilleure formulation du composite qui peut adsorber à la fois un colorant cationique et un colorant anionique.

4.1. Le Choix du meilleur adsorbant

Nous avons préparé plusieurs composites de bentonite-chitosane dont les rapports massiques bentonite /chitosane sont 80/20, 60/40, 40/60 et 20/80. Ces matériaux synthétisés

de la même manière que les billes de chitosane (chapitre 2) ont été testés dans les réactions d'adsorption du bleu de méthylène (BM) et de l'acide bleu 29 (AB29). Sur la figure 4.1 et le tableau 4.1 figurent les résultats obtenus de l'élimination de ces colorants sur les différents composites. L'examen de la figure et du tableau montrent que le composite bentonite-chitosane de rapport 80/20 présente les meilleurs résultats. Afin d'améliorer d'avantage le rendement d'élimination, le composite a été broyé, puis tamisé et différentes doses (1g/L, 1.5g/L, 2g/L, 3g/L et 4g/L) ont été testées dans les réactions d'adsorption du BM et d'AB29. L'examen de la figure 4.2 indique que le rapport 1.5 g/L présente la meilleure capacité d'élimination des deux colorants. Pour la suite de nos travaux, seule le composite 80/20, de rapport 1.5 g/L est étudié.

Tableaux 4. 1. R% du BM et de AB 29 sur les différents composites.

Rapport massique Chitosane/bentonite	R%	
	le bleu de méthylène	l'acide bleu 29
100 : 0	2.67	97.67
80 :20	5.27	92.85
60:40	9.9	90.1
40 :60	16.05	81.78
20 :80	35.34	43.56
0 :100	95.87	0.5

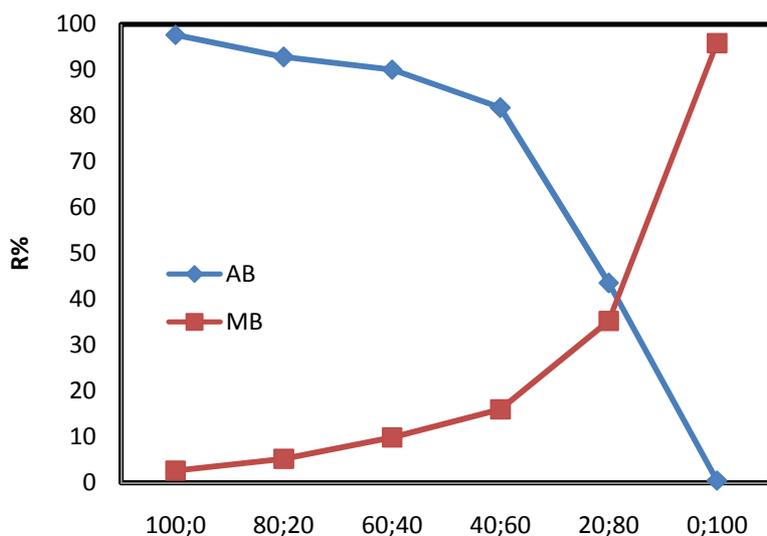


Figure 4. 1. R% du BM et de AB 29 sur les différents composites.

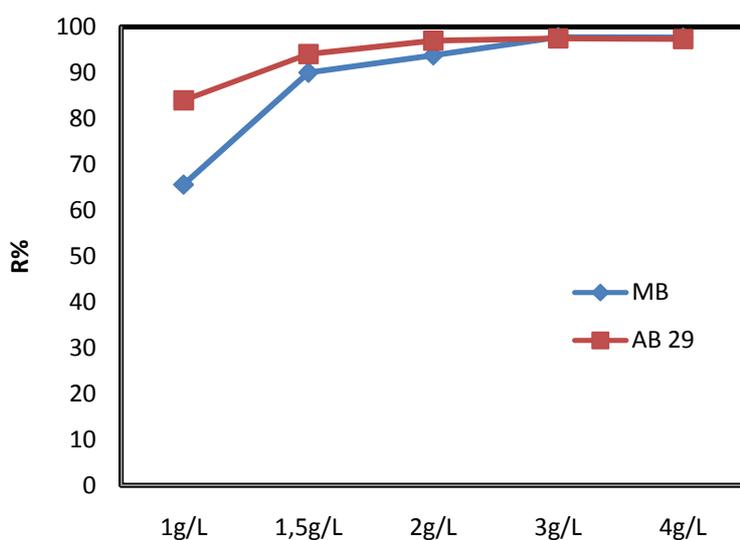


Figure 4. 2. L'effet de la dose de l'adsorbant bentonite-chitosane sur le pourcentage d'élimination.

4.2. Caractérisation des adsorbants

4.2.1 Analyse par IR

A. Bentonite, chitosane et bentonite-chitosane

Les spectres IR de la bentonite, du chitosane et du composite bentonite-chitosane sont présentés sur la figure 4.3. Les fréquences de vibration de valence et de déformation des adsorbants sont consignées dans le tableau 4.2.

Les spectres FTIR de la bentonite, du chitosane et du composite bentonite-chitosane montrent les bandes classiques assignées aux structures des polysaccharides pour le chitosane et la structure en feuillet pour la bentonite. Les principaux signaux dans le spectre sont: de fortes et larges bandes à 3425,3440 et 3439 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence du groupe O-H pour les trois adsorbants respectivement, et, le groupe amine N-H pour le chitosane qui chevauche avec les OH [2, 3]. La bande à 2929 cm^{-1} est associée à la vibration de valence C-H de la chaîne principale du biopolymère [4].

Les absorbances centrées à 1640 et 1635 cm^{-1} des matériaux de chitosane et du composite chitosane-bentonite sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation du group N-H dans le chitosane, les bandes à 1422 et 1471 cm^{-1} résultant des vibrations de déformation du groupe C-H du chitosane, la bande à 1379 cm^{-1} correspond à la déformation symétrique du mode CH_3 pour le chitosane et la bentonite-chitosane[5].

Nous observons dans le spectre de chitosane la présence de deux bandes, une à 1154 cm^{-1} et une autre à 1087 cm^{-1} , indiquent probablement les vibrations d'élongations de groupe C-O par contre dans les spectres bentonite et bentonite-chitosane nous observons une bande très intense à 1027 et des bandes à 790, 616,523 et 462 cm^{-1} correspondants aux Si-O, (Si-O-Mg, Mg-OH), Si-O-Al et Si-O-Mg, respectivement [3].

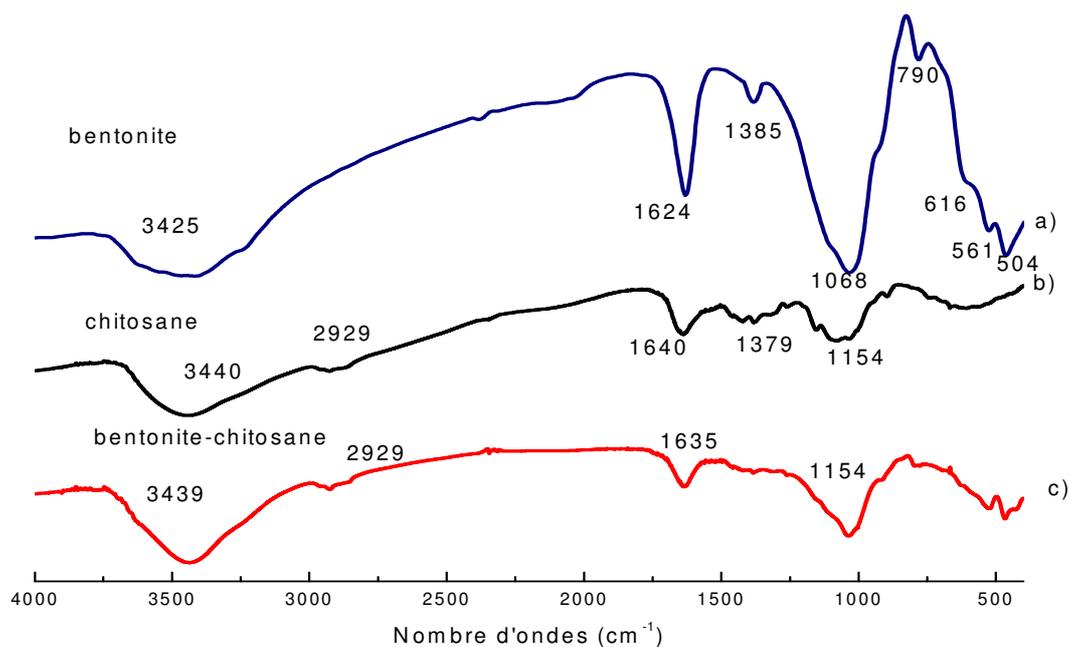


Figure 4. 3. les Spectres infrarouge de a) bentonite, b)la chitosane et c)bentonite-chitosane.

Tableaux 4. 2. Attributions des modes de vibration de valence et de d'élancement des billes du composite bentonite-chitosane et leurs matériaux précurseurs.

Les fréquences	Bentonite	Chitosane	Bentonite-chitosane
3425	ν OH		
3440		ν OH	
3439			ν OH
2929		ν C-H	ν C-H
1624	ν H-O-H		
1640		δ N-H	
1635			δ N-H
1422		δ CH ₃	
1471			δ CH ₃
1154		δ C-O	
1087		δ C-O	
1027			δ C-O
790	Si-O		Si-O
616	Si-O-Mg, Mg- OH		Si-O-Mg, Mg- OH
523	Si-O-Al		Si-O-Al
462	Si-O-Mg		Si-O-Mg

4.2.2 Analyse par MEB et EDX

Les images obtenues par MEB de l'échantillon de chitosane et des billes de chitosane-bentonite, avec des agrandissements différents, sont présentées sur les figures (4.4, 4.5).

Les images de la figure 4.4 montrent une structure fibreuse avec de larges régions interconnectées entre les fibres [6] et révèlent que le chitosane est composé de plusieurs fibres [7] liées entre elles par des liaisons, dont leurs forces dépend du DDA (degré d'acétylation) du chitosane en question [8], ce qui justifie la solubilité ou non de ce dernier.

Les photographies de la figure (4.5) représentent la morphologie des billes de chitosane-bentonite préparées, elles montrent la présence de trous sur la surface qui correspondent aux pores présents.

Nous remarquons que ceux présents sur la surface des billes de chitosane-bentonite sont plus nombreux et plus intenses que ceux qui se trouvent sur la surface des billes de chitosane.

De l'analyse spectrale EDX de la surface de la chitosane (tableau.4.3), on peut observer les éléments suivants : l'oxygène, le chlore et l'azote présent dans le chitosane, des pics supplémentaires observés dans les billes de bentonite-chitosane : Si, Al, Cl, Mg, C, K, Fe, Na et Ca qui confirme l'encapsulation de la bentonite dans le chitosane.

Les analyses par MEB et EDX présentées dans la figure (4.5) montrent que les particules de bentonite sont bien dispersées sur la surface du chitosane, ce qui indique une homogénéité de combinaison des constituants. Des Images morphologiques similaires ont été observées par d'autres chercheurs sur les composites argile-chitosane[3].

Tableaux 4. 3. Analyse EDX des matériaux.

		O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Fe	N
Bentonite-chitosane	Pourcentages	68.28	0.51	1.42	5.41	17.96	4.22	0.96	0.28	0.94	
	atomique (%)	77.92					12.37				8.43
chitosane											

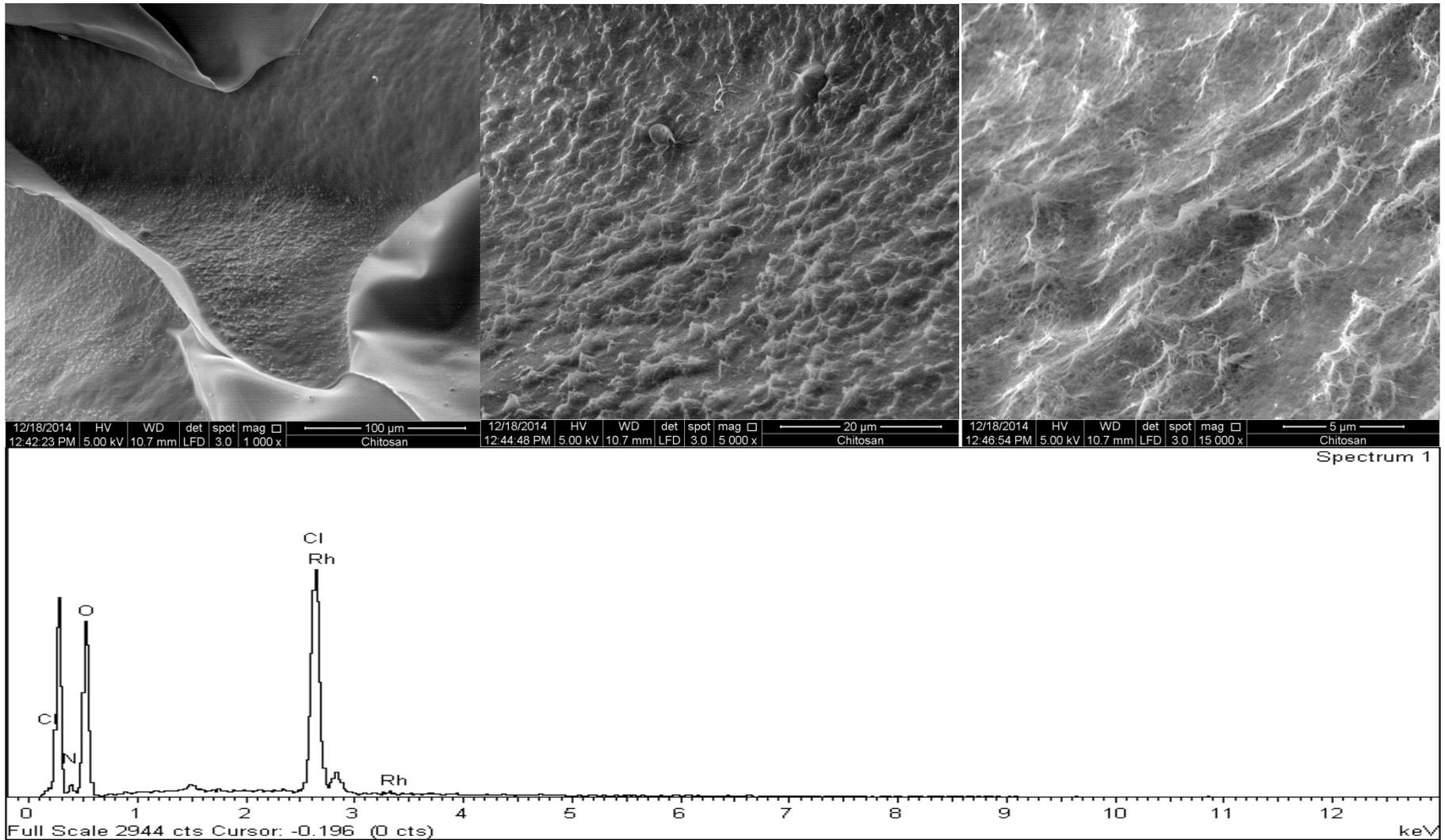


Figure 4. 4. Photos par MEB et analyse par EDX du chitosane

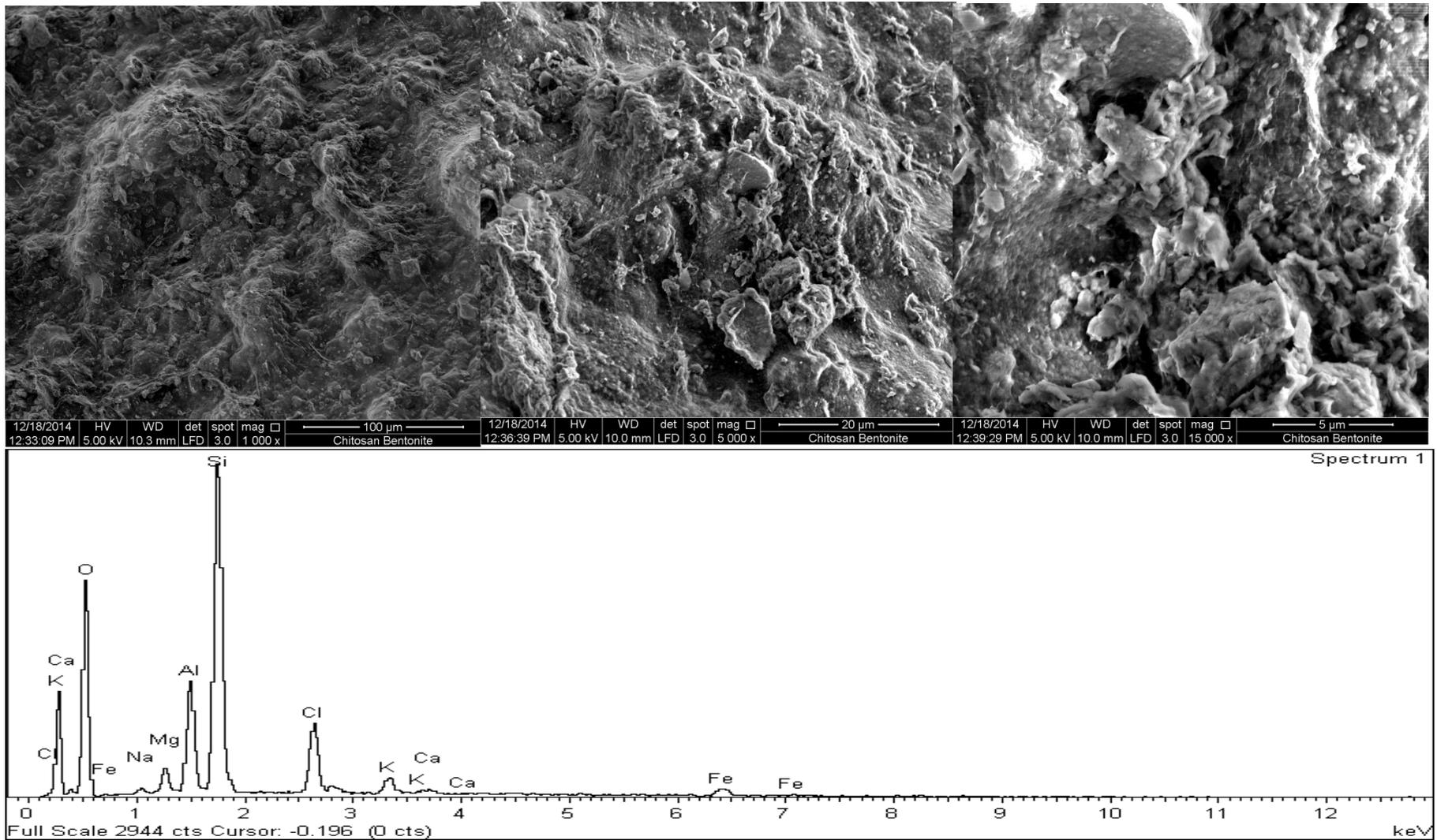


Figure 4. 5. Photos par MEB et analyse par EDX du chitosane-bentonite

4.2.3 Analyse texturale

Les formes de l'isotherme d'adsorption-désorption sont de type II[9]. Pour les deux échantillons, les boucles d'hystérésis sont de type H3 pour le composite, caractéristique des matériaux macroporeux ou la condensation s'effectue dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une méso porosité définie et H4 pour la bentonite[10].

Les surfaces spécifiques de la bentonite et du composite bentonite-chitosane obtenues par l'étude des isothermes d'adsorption avant la condensation capillaire sont respectivement 45 et 7.5 m²/g.

La diminution de la surface spécifique du composite peut être attribuée au remplissage de l'espace interlamellaire et des pores de la bentonite par les molécules du chitosane. Ceci inhibe le passage des molécules de l'azote. Les volumes poreux et les diamètres poreux sont respectivement 0.021cm³/g et 94 Å.

Il est à noter que la surface du composite chitosane-bentonite ($S_{\text{BET}}=7.5 \text{ m}^2/\text{g}$) est du même ordre de grandeur que la surface obtenue dans le cas du composite alginate-bentonite ($S_{\text{BET}}=9.9 \text{ m}^2/\text{g}$).

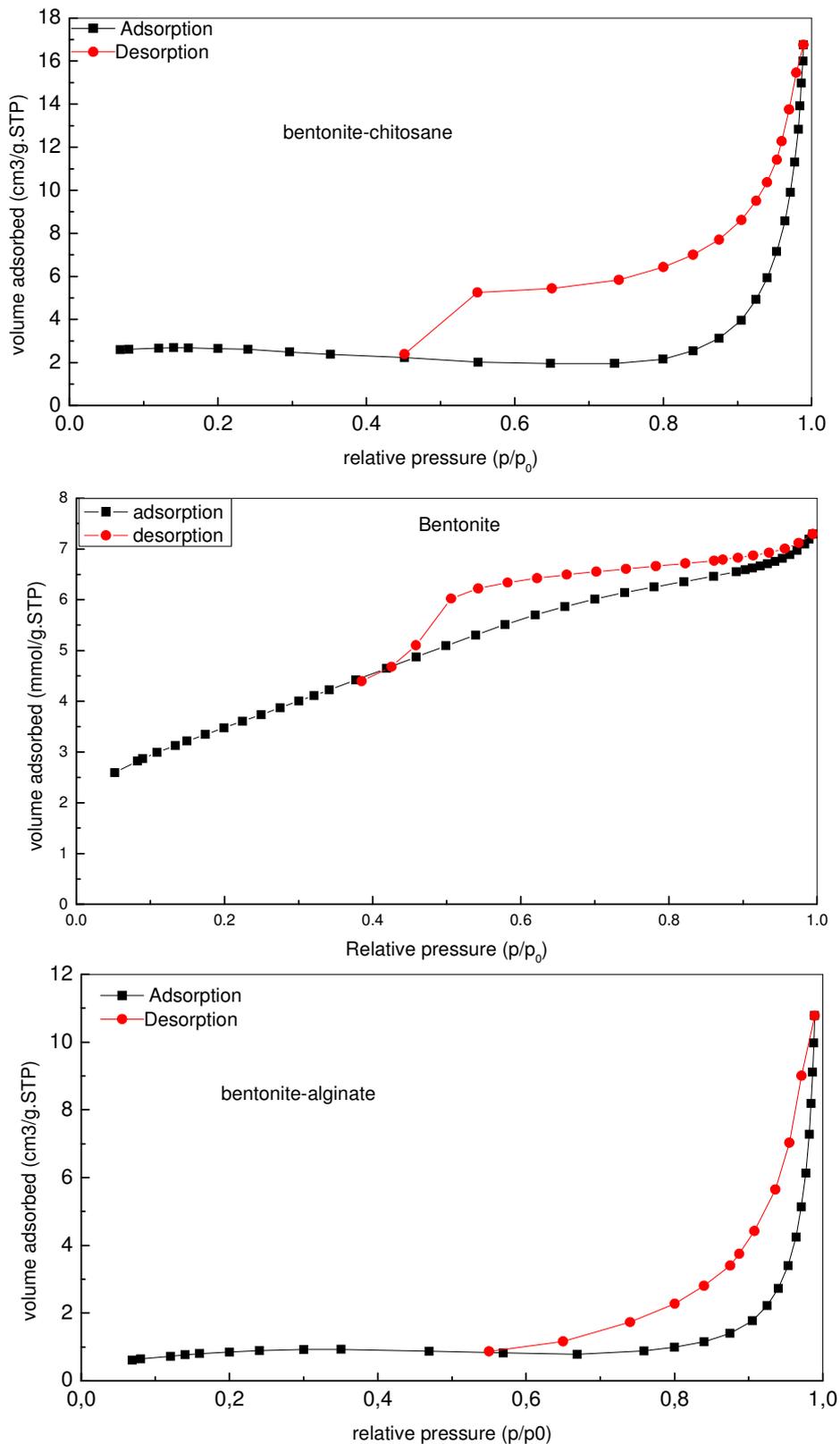


Figure 4. 6. L'isotherme d'adsorption désorption de N₂ sur la bentonite et les composites bentonite-chitosane et bentonite-alginate

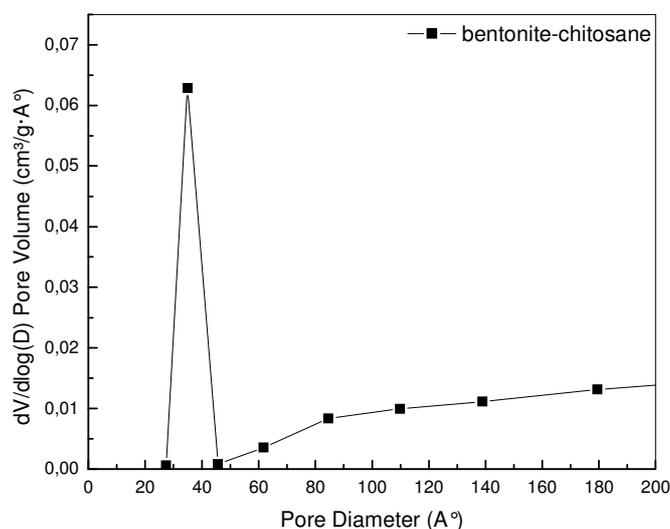


Figure 4. 7. Distribution en taille des pores du composite bentonite-chitosane

Tableaux 4. 4. Propriétés texturales du composite bentonite-chitosane.

Les adsorbants	$S_{BET}(m^2/g)$	$S_{ext}(m^2/g)$	$S_{int}(m^2/g)$	$V_p(cm^3/g)$	$D_p(Å^9)$
Bentonite-chitosane	7.45	2.32	5.12	0.021	35.2
Bentonite	45	24.9	20.1	0.068	61.5

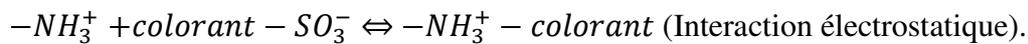
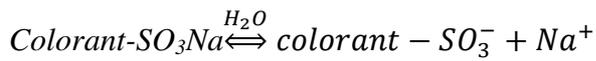
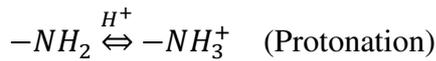
4.3. L'étude de l'adsorption en batch

4.3.1 Influence du pH

Sur la figure 4.8.a et b. nous avons présenté l'effet du pH sur l'adsorption du BM et de AB29 sur le composite bentonite-chitosane.

L'examen de la figure 4.8.b montre que le rendement le plus élevé d'AB29 sur le chitosane est observé pour les faibles valeurs de pH, il diminue lorsque le pH croit.

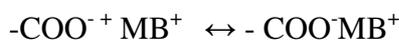
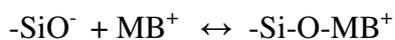
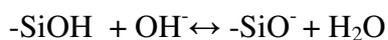
Comme le pKa du chitosane est compris entre 6.3-7, en milieu acide, $pH < pKa$, le chitosane (groupe amine) est protoné et porte une charge positive [11]. L'acide bleu est un colorant anionique chargé négativement. En milieu acide, des interactions électrostatiques fortes se traduisent entre l'anion et le groupe amine protoné selon le mécanisme suivant :



Pour les pH basiques, le rendement diminue à cause des répulsions entre le colorant anionique chargé négativement et le matériau chargé négativement car le $pH > pKa$

Ces résultats sont comparables aux résultats obtenus dans l'adsorption des colorants acides sur les billes de chitosane et des billes de chitosane modifiés chimiquement [12] et les résultats de l'adsorption du méthyle orange sur le composite de chitosane magnétique[13].

En ce qui concerne l'adsorption du bleu de méthylène, nous observons l'augmentation du pourcentage d'élimination du BM avec l'augmentation du pH. Dans le milieu acide, le composite bentonite-chitosane est chargé positivement à cause de la protonation des groupes amines des gels du composite tandis que la fonction carboxylique COOH des hydrogels restent inchangée. Ainsi, le composite bentonite-chitosane présente une faible adsorption pour le BM en raison de la répulsion électrostatique entre les groupes aminés protonés et le BM chargé positivement. Dans le basique, l'ionisation des groupes fonctionnels COOH augmente et la protonation des groupes aminés est réduite ($\dot{N}H_2$) qui expliquent l'attraction forte entre le BM et le composite. Des résultats similaires ont été observés par Qian Liu et al [14] et Ruma Bhattacharyya et al [15]. Le mécanisme d'adsorption du BM sur le composite est illustré sur le schéma suivant :



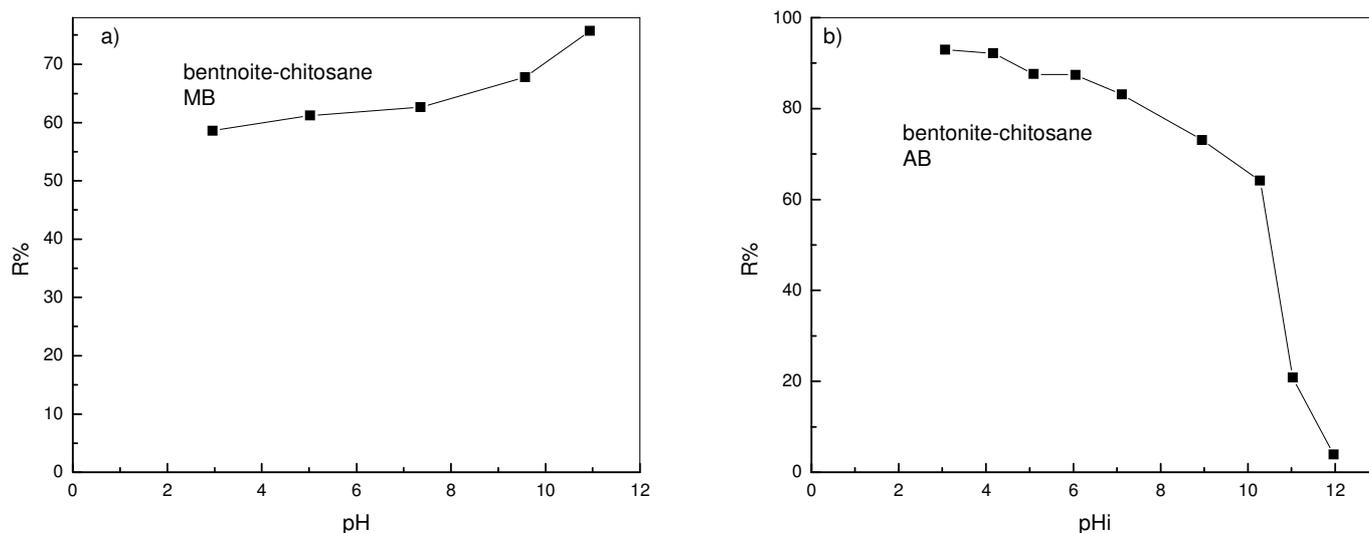


Figure 4. 8. L'effet du pH du BM et AB29 sur la bentonite-chitosane
($m = 0.3 \text{ g}$; $C = 100 \text{ mg/L}$; $V = 200 \text{ ml}$; $Vit = 130 \text{ tr/min}$; $T = 30^\circ\text{C}$)

4.3.2 Cinétique d'adsorption

4.3.2.1 Comportement cinétique

A. Méthylène bleu

Les résultats de la cinétique d'adsorption du BM sur la bentonite brute ont été présentés et discutés dans le chapitre 3. La figure 4.9 présente les cinétiques d'adsorption du BM par la bentonite encapsulée dans les billes de chitosane selon la proportion bentonite/chitosane 80:20. Les courbes représentent la quantité du BM adsorbée sur le composite en fonction du temps pour des concentrations variant de 25 à 300 mg/L et à 3 températures (30,40 et 50°C). L'étude a été réalisée à pH=6.

La première partie de la cinétique révèle une adsorption rapide, surtout pour les faibles concentrations, la majorité de l'adsorption est réalisée dans les 200 premières minutes. Ensuite, la quantité adsorbée évolue lentement jusqu'à l'équilibre. Pour les concentrations élevées en BM, les processus sont moins rapides que précédemment et les temps d'équilibre sont proches de 600 min. Le temps d'équilibre mentionné en littérature pour le même composite est de l'ordre de 240 min pour la concentration 300mg/L en adsorption du méthyle

orange [16]. En effet, lorsque la concentration initiale varie de 25 à 300 mg/L, la quantité adsorbée du BM augmente de 12.4 à 60.7 mg/g à 30°C, de 11.9 à 63.36 mg/g à 40°C et de 12.5 à 72.06 mg/g à 50°C. Une rapide élimination du colorant pendant les 500 min du temps de contact. L'augmentation de la quantité adsorbée en fonction de la température s'explique par un processus endothermique. Cette légère augmentation peut s'expliquer par des forces d'interaction faibles entre l'adsorbat et l'adsorbant.

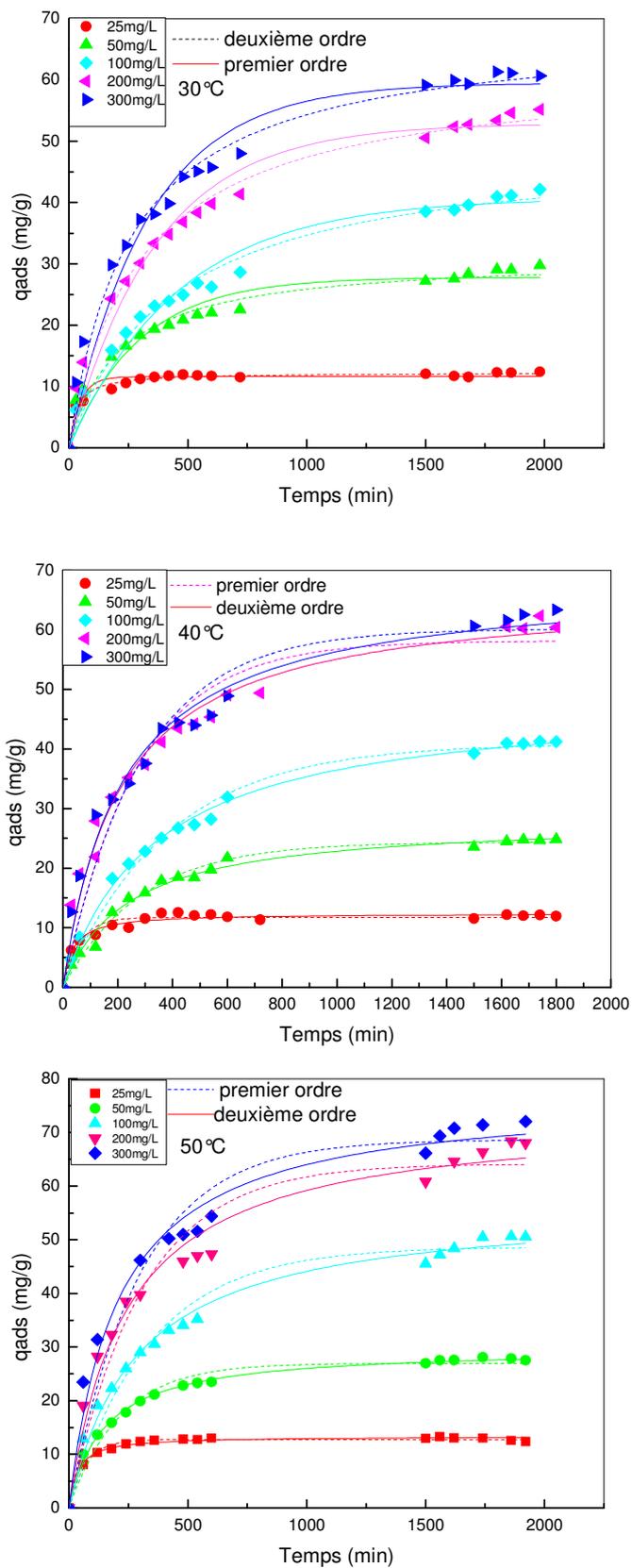


Figure 4. 9. L'effet de la concentration initiale et du temps de contact de l'adsorption du BM sur le composite bentonite-chitosane ($m=0.3g$; $pH=6$; $V=200$ ml ; $Vit=130$ tr/min)

B. Acide bleu 29

Les cinétiques d'adsorption de l'acide bleu 29 sur les différents matériaux (la bentonite encapsulée dans le chitosane et le chitosane seule) sont montrées sur les figures 4.10 et 4.11. Les cinétiques ont été effectuées à pH=6 et pour 3 températures (30, 40 et 50°C). Les concentrations en acide bleu 29 qui ont été étudiées varient de 25 mg/L à 300 mg/L. Nous observons comme précédemment que la quantité adsorbée croît lorsque les concentrations et la température augmentent. L'adsorption de l'acide bleu 29 sur la bentonite ne montre aucune affinité car les interactions répulsives sont prédominantes.

D'après les figures, nous remarquons que la vitesse d'adsorption de AB29 sur du chitosane est plus rapide que le composite. Les temps d'équilibres sont beaucoup plus rapides pour les faibles concentrations que pour les fortes concentrations[17].

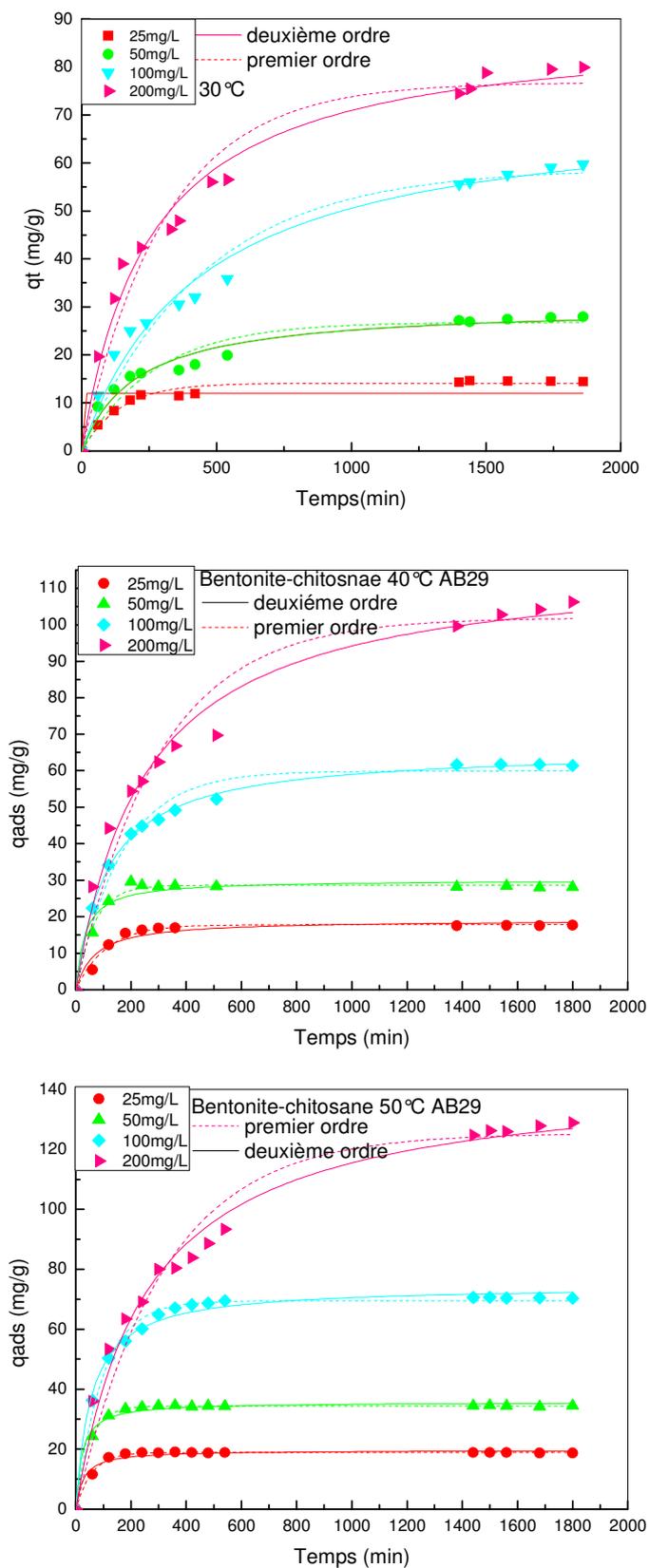


Figure 4. 10 L'effet de la concentration initiale et du temps de contact de l'adsorption de l'AB29 sur le composite bentonite-chitosane

($m=0.3\text{g}$; $\text{pH}=6$; $V=200\text{ ml}$; $Vit=130\text{ tr/min}$)

- Les billes du chitosane

Le profil d'adsorption d'AB29 sur le chitosane seule (figure 4.11), indique que la capacité d'adsorption augmente en fonction de la concentration du colorant. Pour les faibles concentrations, l'équilibre d'adsorption a été atteint beaucoup plus rapidement que les fortes concentrations sachant que le temps d'équilibre pour les concentrations 25, 50 et 100mg/L est 2, 3 et 8h, respectivement, par contre le temps d'équilibre pour les autres concentrations est 24h. Nous remarquons aussi que les temps d'équilibres à la même concentration à différentes températures ont été atteints plus rapidement pour les hautes températures, par exemple pour la concentration 200 mg/L les temps d'équilibre sont de 24, 9, 5 h pour les températures 30, 40, 50°C et que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la température ce ci montre que le processus d'adsorption est endothermique. En effet, lorsque la concentration initiale varie de 25 à 300 mg/L, la quantité adsorbée de l'AB29 augmente de 22.05 à 238.16 mg/g à 30°C, de 24.25 à 271.38 mg/g à 40°C et de 21.44 à 310.3 mg/g à 50°C,

- Le composite bentonite-chitosane

L'effet de la concentration initiale d'AB29 est montré sur la figure 4.10. Cette concentration initiale varie de 25 à 200 mg/L, la quantité adsorbée de AB29 augmente de 14.4 à 79.87 mg/g à 30°C, de 17.68 à 106.24 mg/g à 40°C et de 18.63 à 128.86 mg/g à 50°C. Cette augmentation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale et de la température est attribuée à la disponibilité des sites sur la surface du composite. En outre, l'équilibre d'adsorption est atteint rapidement aux faibles concentrations. Les temps d'équilibres obtenus sont de 250 minutes pour une concentration de 25 mg/L, et de 24h pour les autres concentrations. Le même résultat observé a été rapporté [16, 18].

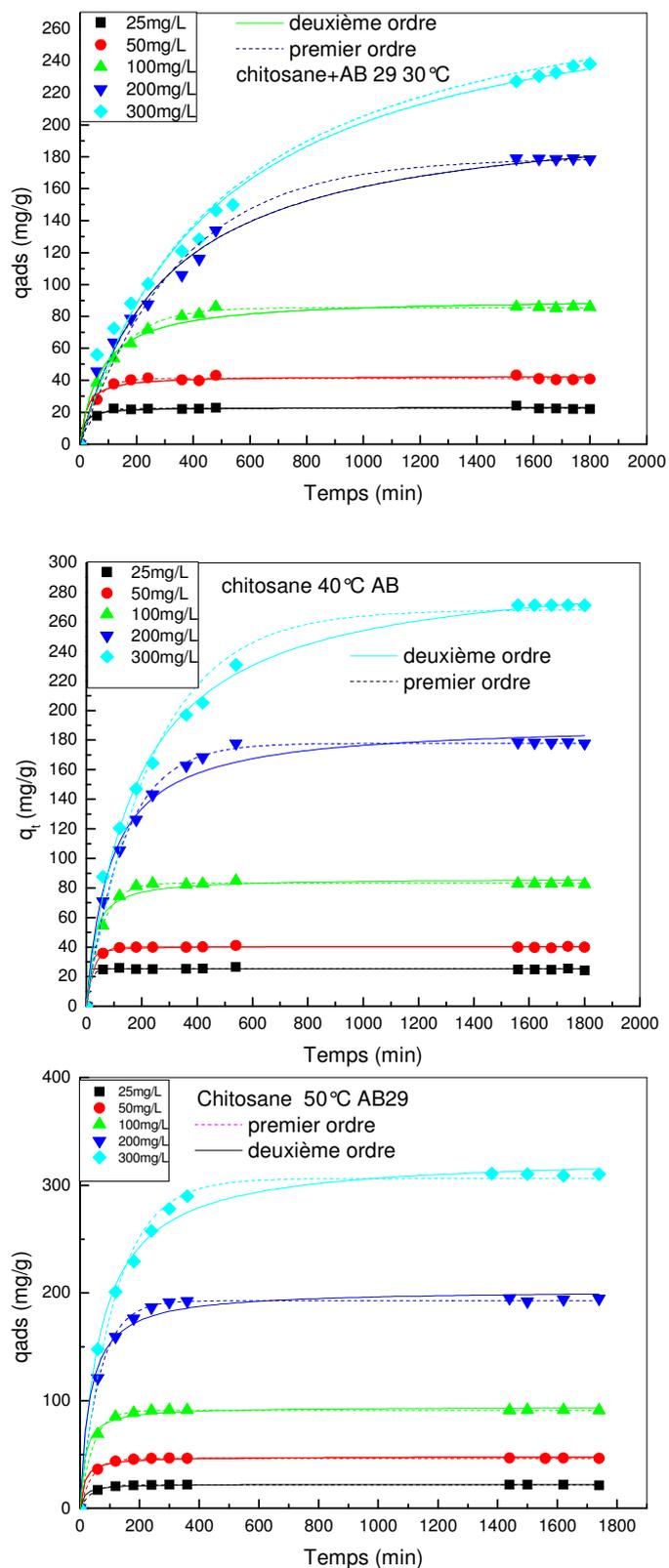


Figure 4. 11 L'effet de la concentration initiale et du temps de contact de l'adsorption du AB 29 sur le chitosane

(m =0.2g ; pH=6 ; V=200 ml ; Vit=130 tr/min)

4.3.2.2 Modélisation de la cinétique

A. Description de la cinétique

Les données expérimentales de l'adsorption du BM et de AB29 ont été examinées en utilisant deux modèles, le modèle du premier ordre [19] et le modèle de deuxième ordre [20]. Ces modèles dépendent des réactions d'adsorption et en particulier de la diffusion intra-particule.

Les résultats de la modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption des deux colorants sur les différents matériaux sont présentes dans les tableaux 4.5, 4.6 et 4.7. Les constantes de vitesses, les quantités adsorbées calculés ainsi que les coefficients de corrélation sont obtenus par régression non linéaire et linéaire.

Comme il est consigné sur les tableaux, parmi les modèles utilisés, le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé, et aussi les quantités adsorbées calculées les plus proches de celle expérimentales est celui du modèle de pseudo-second-ordre pour tous les adsorbants. En considérant toutes les régressions linéaire et non linéaire, on peut déduire donc que ce modèle est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption du BM et de AB 29 sur le composite bentonite-chitosane. Ces résultats corroborent les résultats de l'adsorption du BM et AB29 sur le composite charbon actif-chitosane [21] , de l'adsorption de BM sur le composite argile-chitosane [3] , de l'adsorption du méthylorange sur le composite bentonite-chitosane [22] et l'adsorption des colorants anioniques sur les billes du chitosane [23].

Tableaux 4. 5 Modèles cinétiques et paramètres d'adsorption d'AB 29 sur le chitosane

T (°C)	C (mg/L)	q _{mexp} (mg/g)	<i>Le modèle de pseudo-premier ordre</i>			<i>Le modèle de pseudo-second ordre</i>		
			Fit non linéaire					
			qcal (mg/g)	K ₁ *10 ⁺³ (L.min ⁻¹)	R ²	K ₂ *10 ⁺⁴ (g/mg.mi n)	qcal (mg/g)	R ²
30	25	22.05	22.41	26.7	0.996	33.3	22.96	0.989
	50	40.68	41.23	19.4	0.985	10.6	42.68	0.976
	100	85.93	85.51	8.21	0.993	1.47	91.67	0.986
	200	178.45	179.19	2.87	0.986	0.15	210.84	0.992
	300	238.16	238.79	2.1	0.981	0.07	297.12	0.988
40	25	24.25	25.22	73	0.992	ND	25.2	0.992
	50	39.96	40.09	36.6	0.998	39.1	40.57	0.995
	100	82.51	83.53	18.22	0.998	4.74	86.40	0.977
	200	177.87	177.93	7.29	0.996	0.6	191.91	0.984
	300	271.38	268.18	4.15	0.980	0.18	299.98	0.996
50	25	21.44	21.80	25	0.999	30.7	22.45	0.992
	50	46.42	46.51	24	0.999	13.7	47.93	0.992
	100	91.21	91.11	23	0.999	6.3	94.11	0.990
	200	194.63	192.85	15.4	0.997	1.5	202.72	0.987
	300	310.3	306.27	8.6	0.988	0.44	327.96	0.993
30	25	22.05	21.97	26.9	ND	110.9	22.50	0.997
	50	40.68	43.03	22.7	0.987	40.5	41.22	0.998
	100	85.93	80.64	6.31	0.974	0.9	88.88	0.999
	200	178.45	164.02	2.5	0.964	0.16	209.64	0.997
	300	238.16	210.60	1.7	0.966	0.08	291.54	0.988
40	25	24.25	0.78	0.4	ND	46.6	25.88	0.999
	50	39.96	1.53	0.73	0.042	28.9	41.37	0.999
	100	82.51	5.59	1.74	0.365	14.6	83.40	0.999
	200	177.87	87.35	3.19	0.930	0.8	186.21	0.999
	300	271.38	304.90	4.68	0.988	0.19	300.3	0.999
50	25	21.44	1.28	1.3	0.17	107.7	22.22	0.999
	50	46.42	2.38	2.0	0.34	34.4	47.61	0.999
	100	91.21	3.93	2.3	0.39	15.4	91.65	0.999
	200	194.63	31.81	2.5	0.61	2.6	196.46	0.999
	300	310.3	141.17	3.2	0.92	0.5	322.58	0.999

Tableaux 4. 6. Modèles cinétiques et paramètres d'adsorption de BM sur le composite

T (°C)	C (mg/L)	Q _{mexp} (mg/g)	<i>Le modèle de pseudo-premier ordre</i>			<i>Le modèle de pseudo-second ordre</i>			
			Fit non linéaire						
			qcal (mg/g)	K ₁ *10 ⁺³ (L.min ⁻¹)	R ²	K ₂ *10 ⁺⁴ (g/mg.m in)	qcal (mg/g)	R ²	
Bentonite-chitosane+BM	30	25	12.4	11.61	21.3	0.948	27	12.24	0.982
		50	29.7	27.81	3.39	0.934	1.54	31.23	0.971
		100	42.13	40.72	2.16	0.972	0.46	49.62	0.985
		200	55.16	52.89	2.7	0.972	0.52	61.87	0.989
		300	60.7	59.50	2.99	0.967	0.56	68.36	0.989
	40	25	11.9	11.72	16.8	0.938	23.7	12.40	0.964
		50	24.83	24.37	3.52	0.987	1.52	28.17	0.987
		100	41.23	40.90	2.63	0.986	0.61	48.73	0.995
		200	60.46	58.17	3.7	0.913	0.72	66.61	0.970
		300	63.36	60.14	3.52	0.943	0.68	68.46	0.980
	50	25	12.5	12.74	14.4	0.987	21.6	13.36	0.988
		50	27.53	26.97	4.7	0.968	2.25	29.87	0.996
		100	50.6	48.67	2.96	0.968	0.62	56.62	0.989
		200	68	64.14	3.27	0.936	0.56	73.39	0.976
		300	72.06	68.65	3.38	0.939	0.63	77.11	0.979
	30	25	12.4	Fit linéaire					
				8.75	6.39	0.911	25.0	12.28	0.998
				33.11	1.63	0.948	1.43	31.96	0.993
				35.87	1.53	0.943	0.53	48.75	0.987
				46.52	1.87	0.964	0.56	61.72	0.994
	50.40	2.06	0.954	0.58	68.63	0.996			
	40	25	11.9	2.18	1.0	0.229	36.0	12.12	0.998
		50	24.83	21.75	2.7	0.939	1.5	28.01	0.995
		100	41.23	50.90	3.27	0.907	0.63	48.56	0.997
		200	60.46	71.52	3.86	0.910	0.68	67.98	0.995
		300	63.36	62.17	2.83	0.836	0.65	69.83	0.995
	50	25	12.5	2.38	0.9	0.382	49.8	12.93	0.998
		50	27.53	19.29	2.4	0.861	2.16	30.30	0.999
		100	50.6	54.59	2.7	0.825	0.61	57.14	0.995
		200	68	69.40	2.5	0.752	0.50	75.35	0.992
300		72.06	75.94	2.8	0.807	0.56	79.23	0.994	

Tableaux 4. 7. Modèles cinétiques et paramètres d'adsorption d'AB29 sur le composite.

	T (°C)	C (mg/L)	Q _{mexp} (mg/g)	<i>Le modèle de pseudo-premier ordre</i>			<i>Le modèle de pseudo-second ordre</i>			
				Fit non linéaire						
				qcal (mg/g)	K ₁ *10 ⁺³ (L.min ⁻¹)	R ²	K ₂ *10 ⁺⁴ (g/mg.m in)	qcal (mg/g)	R ²	
<i>Bentonite-chitosane+AB29</i>	30	25	14.4	14.096	7.11	0.972	6.53	15.24	0.988	
		50	27.93	26.80	3.7	0.926	1.62	30.24	0.968	
		100	59.72	58.84	2.23	0.969	0.31	72.58	0.982	
		200	79.87	76.77	3.24	0.958	0.44	88.92	0.984	
	40	25	17.68	17.79	9.169	0.979	7.56	19.10	0.930	
		50	28.1	28.64	14.9	0.987	10.0	30.085	0.942	
		100	61.43	59.93	5.92	0.973	1.31	65.79	0.998	
		200	106.24	101.94	3.33	0.956	0.34	117.67	0.983	
	50	25	18.63	18.82	17.4	0.995	19.5	19.63	0.965	
		50	34.5	34.39	20.0	0.999	13.4	35.65	0.986	
		100	70.33	69.476	10.31	0.990	2.41	74.48	0.991	
		200	128.86	125.33	3.18	0.957	0.27	145.01	0.985	
		30			Fit linéaire					
					10.38	3.85	0.781	6.54	15.33	0.999
					21.11	1.94	0.827	1.43	31.12	0.993
					51.41	1.55	0.904	0.34	71.890	0.987
		200	79.87	66.02	2.09	0.904	0.42	90.33	0.995	
		40	25	17.68	5.58	2.67	0.827	9.03	18.28	0.997
			50	28.1	10.91	1.61	0.367	4.73	31.01	0.999
			100	61.43	46.52	3.76	0.917	1.28	66.05	0.999
200			106.24	72.24	2.69	0.698	0.417	116.00	0.983	
50		25	18.63	1.54	0.616	0.201	75.6	18.79	0.999	
		50	34.5	1.58	1.45	0.276	39.6	34.60	0.999	
		100	70.33	3.07	18.91	0.819	3.43	72.46	0.999	
		200	128.86	3.14	142.59	0.844	0.26	147.05	0.996	

B. Diffusion intra-particule

L'application de l'équation de la diffusion intra-particule, aux données expérimentales, en traçant q_t en fonction de $t^{0.5}$ permet de vérifier l'applicabilité du modèle de diffusion intra-particulaire [24] gouvernant la cinétique d'adsorption.

La courbe présentée ci-dessous présente des multi linéarités signifiant l'existence de plusieurs étapes. Sur les courbes de la figure (4.12) deux parties sont observés, indiquant que la diffusion des colorants vers la surface des adsorbants s'effectue en deux étapes. Ainsi, afin de calculer les constantes des vitesses de diffusion de chaque étape, il suffit donc d'appliquer la régression linéaire sur chaque tranche, les constantes de vitesse k_{dif} sont directement évaluées à partir la pente. Comme les graphes montrent deux parties linéaires :

- La première de ces lignes représente la diffusion intra-particule
- La seconde représente l'équilibre d'adsorption.

Nous observons que la pente de chaque ligne augmente avec l'augmentation de la concentration d'AB29 et du BM, indiquant ainsi qu'une multitude de molécules de BM et AB29 ont interagi avec les sites actifs sur l'adsorbant. Ainsi, une haute capacité d'adsorption a été observée aux hautes concentrations, comme indiqué dans la figure 4.12. Par la suite, l'adsorption atteint l'étape d'équilibre, dans laquelle la diffusion intra-particule diminue à cause des concentrations très faibles de BM et AB29. Les constantes de diffusion sont portées dans le tableau 4.8. La première étape de la diffusion était la plus rapide, qui pourrait être attribué à l'existence de sites actifs frais sur la surface des adsorbants [22]. Pour vérifier quel processus est limitant, nous avons donné dans le tableau 4.8, les constantes de diffusions ainsi que les coefficients de corrélations correspondants aux modèles de la diffusion intra-particule, de la diffusion dans le film et la diffusion dans le pore. L'examen du tableau 4.8 indique que les valeurs des constantes de vitesse de la diffusion intra-particule augment en fonction de la concentration initiale des colorants. L'augmentation de la concentration initiale produira un gradient de concentration élevé qui provoque éventuellement une diffusion et une adsorption rapide. Les coefficients de diffusion dans le film (D_1) et dans le pore (D_2) diminuent lorsque la concentration initiale augmente. La diminution des coefficients de diffusion D_1 et D_2 en fonction de la concentration initiale peut être expliquée par la diminution des sites disponibles sur le composite. Les résultats montrent aussi que la diffusion dans le pore est beaucoup plus rapide que la diffusion dans le film indiquant que le processus de diffusion est contrôlé par la diffusion dans le film. Des résultats similaires ont été observés par Onal et al [25].

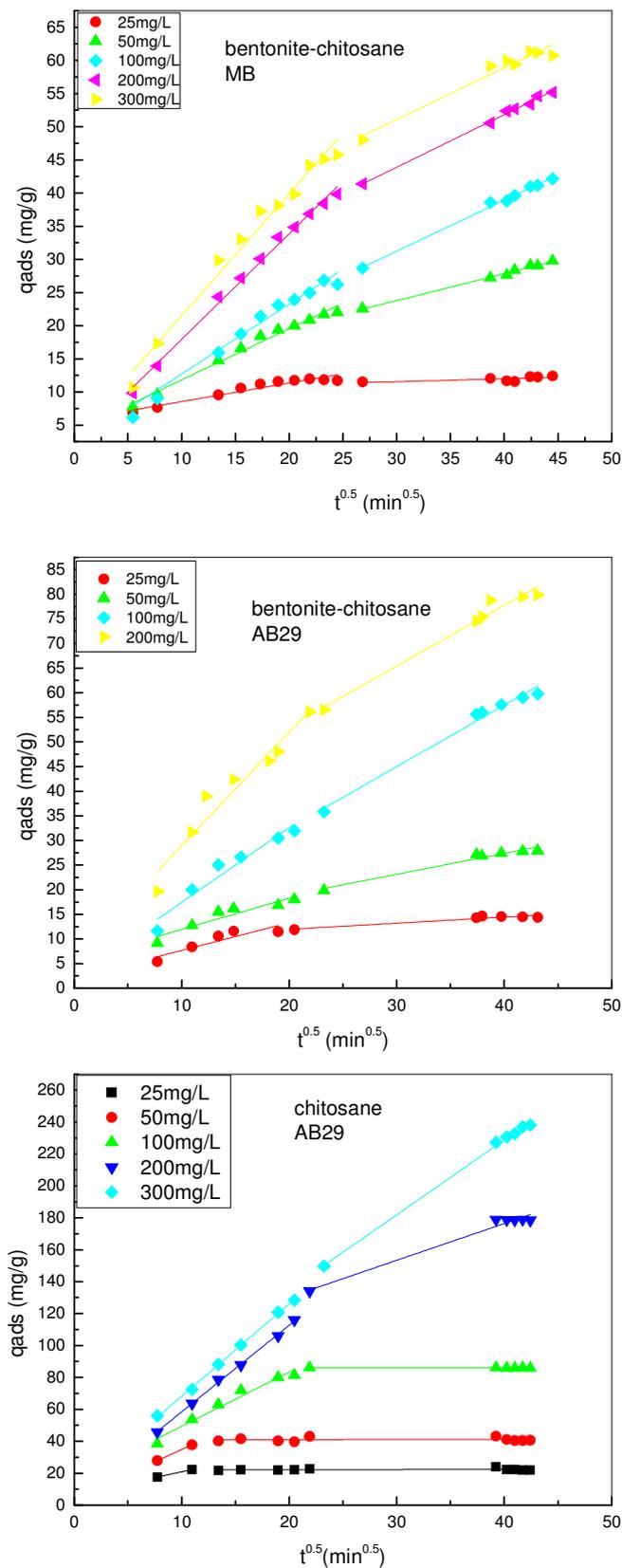


Figure 4. 12. Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d’adsorption du : le modèle de la diffusion intraparticulaire à 30°C.

Tableaux 4. 8. Résultats de la diffusion intraparticule et des coefficients de diffusion à différentes concentration de l'adsorption du BM et de AB29 à 30°C

Les adsorbants	C (mg/L)	Diffusion intra-particule		Diffusion dans le film		Diffusion dans les pores	
		k_{id} (1/min)	R^2	D_1 (1/min)* 10^{+3}	R^2	D_2 (1/min ^{0.5})* 10^{+3}	R^2
Chitosane- AB29	25	1.44	N.D	24.2	N.D	33	N.D
	50	3.06	N.D	8.51	0.840	30.2	0.766
	100	3.38	0.960	6.66	0.993	39.8	0.954
	200	5.42	0.998	2.36	0.951	32.0	0.979
	300	5.77	0.998	1.46	0.995	24.0	0.996
Bentonite- chitosane- BM	25	0.028	0.919	5.33	0.979	385	0.997
	50	0.77	0.983	1.68	0.949	245	0.969
	100	1.12	.980	1.4	0.952	25.0	0.977
	200	1.59	0.993	1.75	0.977	27.0	0.985
	300	1.84	0.977	1.9	0.963	28.5	0.969
Bentonite- chitosane -AB29	25	0.56	0.759	3.77	0.778	41.0	0.899
	50	0.63	0.853	1.94	0.827	29.2	0.918
	100	1.51	0.931	1.55	0.904	26.0	0.975
	200	2.30	0.927	2.09	0.922	30.0	0.966

4.3.3 Isothermes d'équilibre d'adsorption

A. Résultats d'adsorption

Les isothermes d'équilibre d'adsorption du BM et de l'acide AB29 sur les adsorbants sont présentés sur les figures 4.13 et 4.14. Ces isothermes ont été obtenus à partir des valeurs de la cinétique de $q_e(\text{mg/g})=f(\text{temps})$ à l'équilibre. Selon la nomenclature établie par Giles et all [26], les isothermes semblent être du type L et/ou H ou hybrides[27]. Les isothermes traduisent une affinité très élevée pour les faibles concentrations ou les sites d'adsorption sont disponibles. Notons que les isothermes d'adsorption du BM et d'AB 29 sur le chitosane et la bentonite ne montrent aucune affinité d'adsorption à cause des interactions électrostatiques répulsives entre les charges positives du BM et le groupement amine du chitosane et les charges négatives d'AB 29 et la bentonite. D'une façon générale, l'évolution de la capacité d'adsorption q_e à l'équilibre en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre montre globalement une bonne capacité d'adsorption des deux colorants sur les matériaux.

Chaque isotherme comporte les phénomènes suivants :

1. Un premier domaine, pour les faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée augmente en fonction de la concentration en solution
2. Un deuxième domaine sous forme de palier dans lequel la quantité adsorbée reste pratiquement constante quelle que soit la concentration résiduelle.

La présence du palier de saturation se traduit par des capacités maximales d'adsorption des adsorbants ayant différentes structures et textures et fonctions de surface. Notons que la surface de contact joue un rôle dans la capacité d'adsorption. En ce qui concerne le composite chitosane-bentonite, nous remarquons que ce matériau selon la composition 80/20 peut adsorber en même temps un colorant cationique et un colorant anionique

En effet, nous obtenons des quantités adsorbées proches de 42.2 et 59.7 mg/g pour le BM et l'AB29, alors que ces mêmes colorants donnent des capacités d'adsorption de l'ordre 89.5 et 85.93 mg/g, respectivement pour la bentonite et le chitosane. Cette diminution de la quantité adsorbée est due probablement à la diminution de la surface et aux répulsions entre les différents groupes présents.

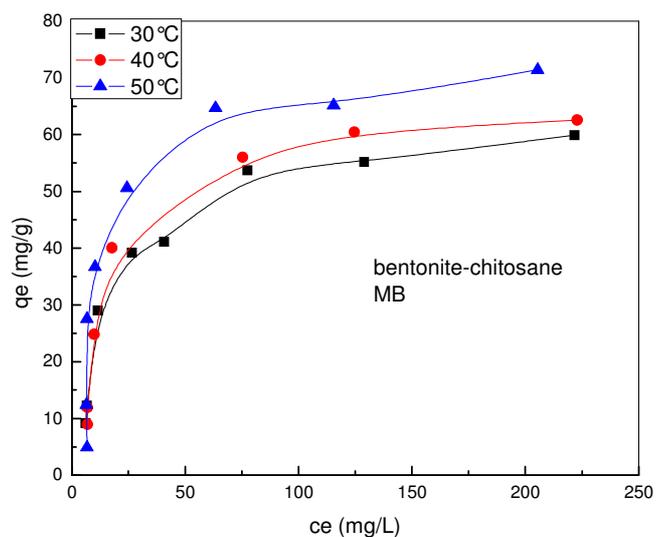
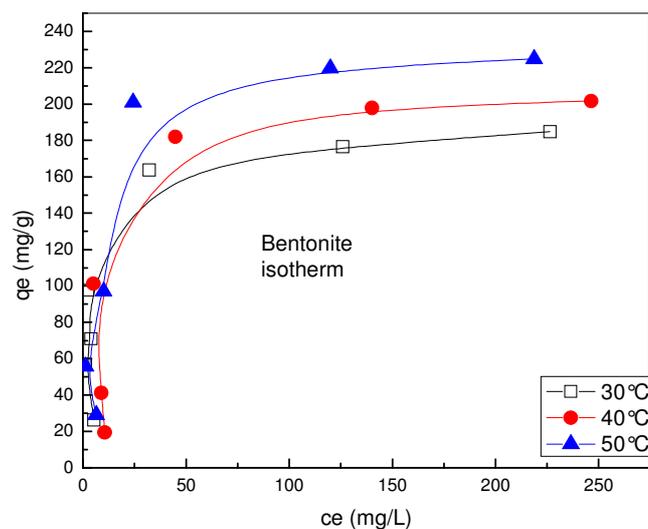


Figure 4. 13 isothermes de l'adsorption du BM sur le bentonite te le composite bentonite-chitosane (m=0.3g ; V=200 mL ; Vit=130 tr/min).

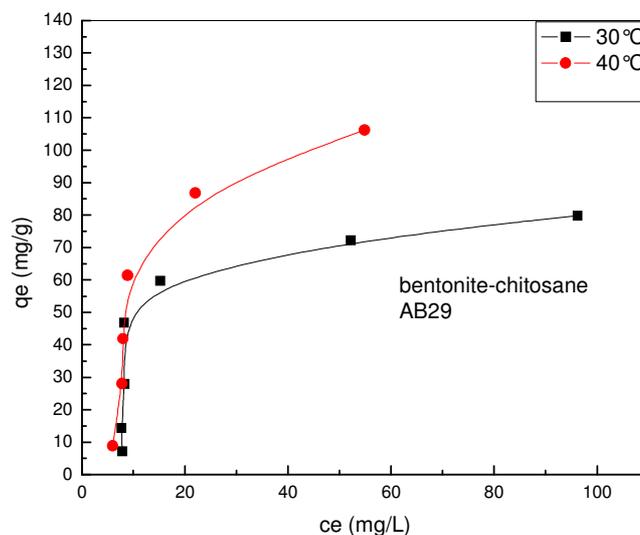
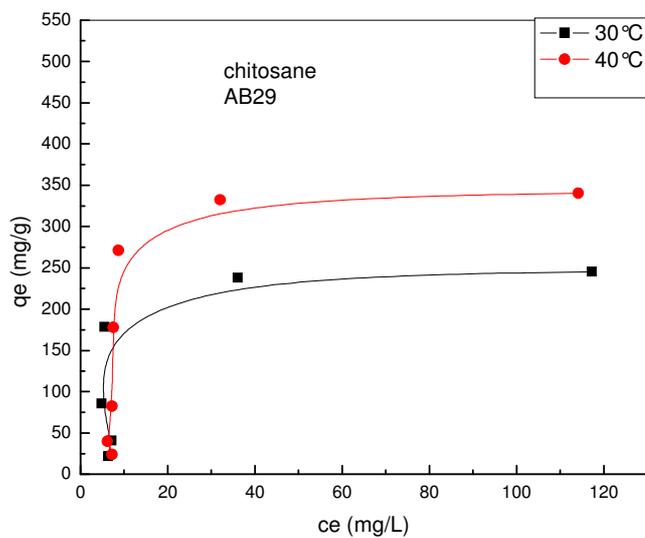


Figure 4. 14. isothermes de l'adsorption de AB29 sur le chitosane et le composite bentonite-chitosane (m=0.3g ; V=200 mL ; Vit=130 tr/min).

B. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption des deux colorants sur les adsorbants par les modèles de Langmuir[28] et Freundlich[29] exposé dans la partie bibliographique a été ajusté par régression non linéaire et linéaire.

Les paramètres caractérisant chacun des systèmes ont été déterminés et consignés dans le tableau 4.9 ci-dessous.

Les valeurs des paramètres de Freundlich ($1/n$) indiquent d'une manière générale que les adsorptions sont favorables, les valeurs de $1/n$ sont comprises entre 0.236 et 0.352 pour le colorant BM et cela pour les trois températures. Néanmoins, la meilleure corrélation des résultats expérimentaux est obtenue avec le modèle de Langmuir ou les valeurs des coefficients de corrélation R^2 sont généralement supérieures à ceux obtenus avec Freundlich.

Les résultats confirment bien que le BM s'adsorbe de manière homogène sur la surface de la bentonite et du composite bentonite-chitosane.

En ce qui concerne l'adsorption de l'AB29 sur le chitosane et le composite bentonite-chitosane, l'examen du tableau 4.9 montre d'une façon générale que le paramètre $1/n$ de Freundlich est compris entre 0 et 1 pour les deux adsorbants et pour toutes les températures, cela montre aussi que l'adsorption est favorable. Les coefficients de corrélation R^2 sont très proches, ce qui indique que les deux modèles décrivent plus au moins les valeurs expérimentales.

Tableaux 4. 9 les résultats de la modélisation des isothermes

	T (°C)	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
		<i>Fit non linéaire</i>			<i>Fit non linéaire</i>		
		q _{cal} (mg/g)	K _a (L.min ⁻¹)	R ²	K _{2f} ((mg/g)(L/mg) ^{1/n}) ^{1/n}	1/n	R ²
<i>chitosane-AB29</i>	30	291.26	0.0693	0.52	49.69	0.35	0.57
	40	424.70	0.0599	0.56	63.67	0.37	0.536
<i>Bentonite- chitosane-BM</i>	30	64.31	0.0543	0.982	11.73	0.319	0.921
	40	69.03	0.05573	0.977	11.54	0.332	0.904
	50	77.97	0.0677	0.969	14.85	0.316	0.889
<i>Bentonite- chitosane-AB29</i>	30	251.31	0.442	0.618	12.33	0.425	0.688
	40	368.39	0.196	0.762	12.85	0.543	0.775

4.3.4 Influence de la température

4.3.4.1 Paramètres thermodynamiques

Les données expérimentales de l'adsorption du BM et d'AB29 à différentes températures ont été utilisées pour déterminer les paramètres thermodynamiques comme (ΔG°), (ΔH°) et (ΔS°), en utilisant les équations de Gibbs et de Van't Hoff [30] (équation 1,2,3 chapitre 3).

Les valeurs des paramètres thermodynamiques pour les deux colorants sont mentionnées dans le tableau 4.10.

Toutes les valeurs de ΔG_{ads}° sont négatives et diminuent en fonction de la température, indiquant que les processus d'adsorption des deux colorants sur les différents supports sont spontanés [18], de même les valeurs positives de ΔH_{ads}° montrent que le processus d'adsorption est endothermique. Les valeurs de ΔH_{ads}° inférieures à 84 kJ/mol montrent que le processus d'adsorption est physique [31]. Les valeurs de ΔS_{ads}° sont aussi positives qui expliquent l'augmentation du désordre à l'interface solide/solution [32].

Les énergies d'activations E_a de l'adsorption des deux colorants sur les différents échantillons ont été estimées à partir de la relation d'Arrhenius et elles sont mentionnées dans le tableau 4.10. Les valeurs des énergies d'activation sont relativement faibles et supérieures à 10 kJ/mol suggèrent plutôt une physisorption et que la vitesse d'adsorption est décrite par un mécanisme d'adsorption et non par un mécanisme de diffusion.

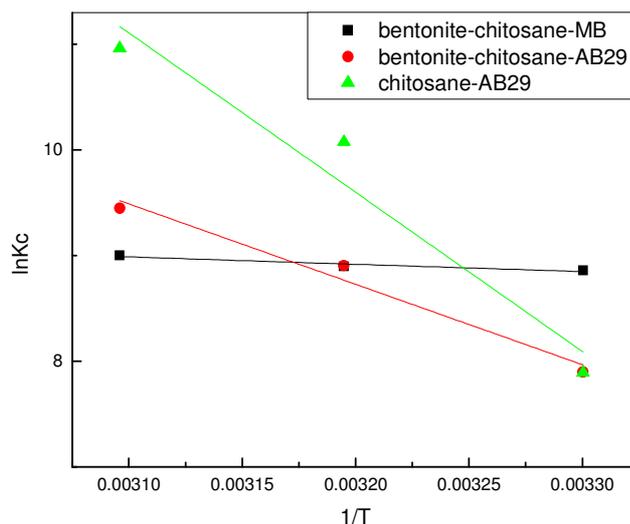


Figure 4. 15. La détermination de ΔS_{ads} et ΔH_{ads}

Tableaux 4. 10 les paramètres thermodynamiques ΔH_0 , ΔS_0 et ΔG_0 relatifs à l'adsorption du bleu de méthylène et l'acide bleu 29 sur les adsorbants.

Les adsorbants	T(K)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	E_a (kJ/mol)
Chitosane+AB29	303	125.3	480.8	-20.40	59.5
	313			-25.17	
	323			-29.98	
Bentonite- chitosane+BM	303	5.8	92.7	-22.28	11.6
	313			-23.20	
	323			-24.13	
Bentonite- chitosane+AB29	303	63.2	274.9	-20.06	83.1
	313			-22.81	
	323			-25.56	

4.3.5 Analyse du mécanisme

Sur la figure 4.16, nous avons présenté les spectres IR du composite bentonite-chitosane après adsorption du bleu de méthylène et de l'acide bleu 29. L'examen des spectres indique un changement des fréquences de vibration des différents groupes. Ces shifts dans les fréquences suggèrent des interactions possibles des colorants avec les adsorbants. Selon le pH, les mécanismes d'adsorption qui peuvent être impliqués entre les deux colorants et les supports sont décrits par les équations établies dans la partie 4.3.1.

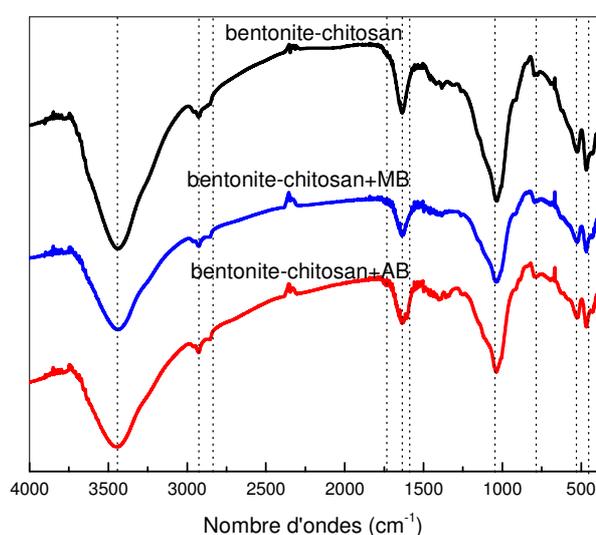


Figure 4. 16. Les Spectres infrarouge du composite bentonite-chitosane après adsorption de BM et AB 29

4.3.6 Influence de la force ionique

L'effet des sels inorganiques (NaCl , NaHCO_3 et Na_2SO_4) sur l'élimination des colorants a été étudié. Les concentrations des sels utilisés dans cette étude sont 0.1, 0.5 et 1.0 M et la concentration des colorants a été fixée à 100mg/L. les expériences ont été effectuées à l'équilibre. L'effet des sels sur la quantité adsorbée est montré sur les figures 4.17 et le tableau 4.11.

L'élimination du BM par la bentonite seule et le composite bentonite-chitosane n'est pas influencée par les présences des différents sels et cela quelque soit la concentration des sels. Les rendements d'élimination sont compris entre 91.4 et 99.0%.

Pour l'adsorption du colorants anionique, nous observons un effet important des sels sur l'adsorption de l'acide bleu 29 sur la chitosane et le composite bentonite-chitosane. La réduction possible de l'élimination de l'acide bleu 29 en présence des anions est due à la compétition de ces ions avec l'anion du colorant [3, 33].

Tableaux 4. 11 le pourcentage d'élimination de BM et AB29 en fonction de la concentration des sels inorganiques

Les adsorbants	C (M)	Pourcentage d'élimination (%)		
		NaCl	NaHCO ₃	Na ₂ SO ₄
Chitosane-AB29	0	68.8	68.8	68.8
	0.1	74.4	6.5	60.4
	0.5	67.3	9.4	55.1
	1	42.8	11.5	42.2
Bentonite-BM	0	97.1	97.1	97.1
	0.1	97.1	99.0	98.8
	0.5	99.0	99.1	93.7
	1	99.0	97.0	89.4
Bentonite-chitosane-BM	0	67.6	67.6	91.4
	0.1	90.3	95.5	89.4
	0.5	91.2	95.7	91.4
	1	93.2	94.7	60.8
Bentonite-chitosane-AB29	0	67.5	67.5	67.5
	0.1	73.9	1.0	60.8
	0.5	63.2	8.4	59.7
	1	44.0	9.8	40.9

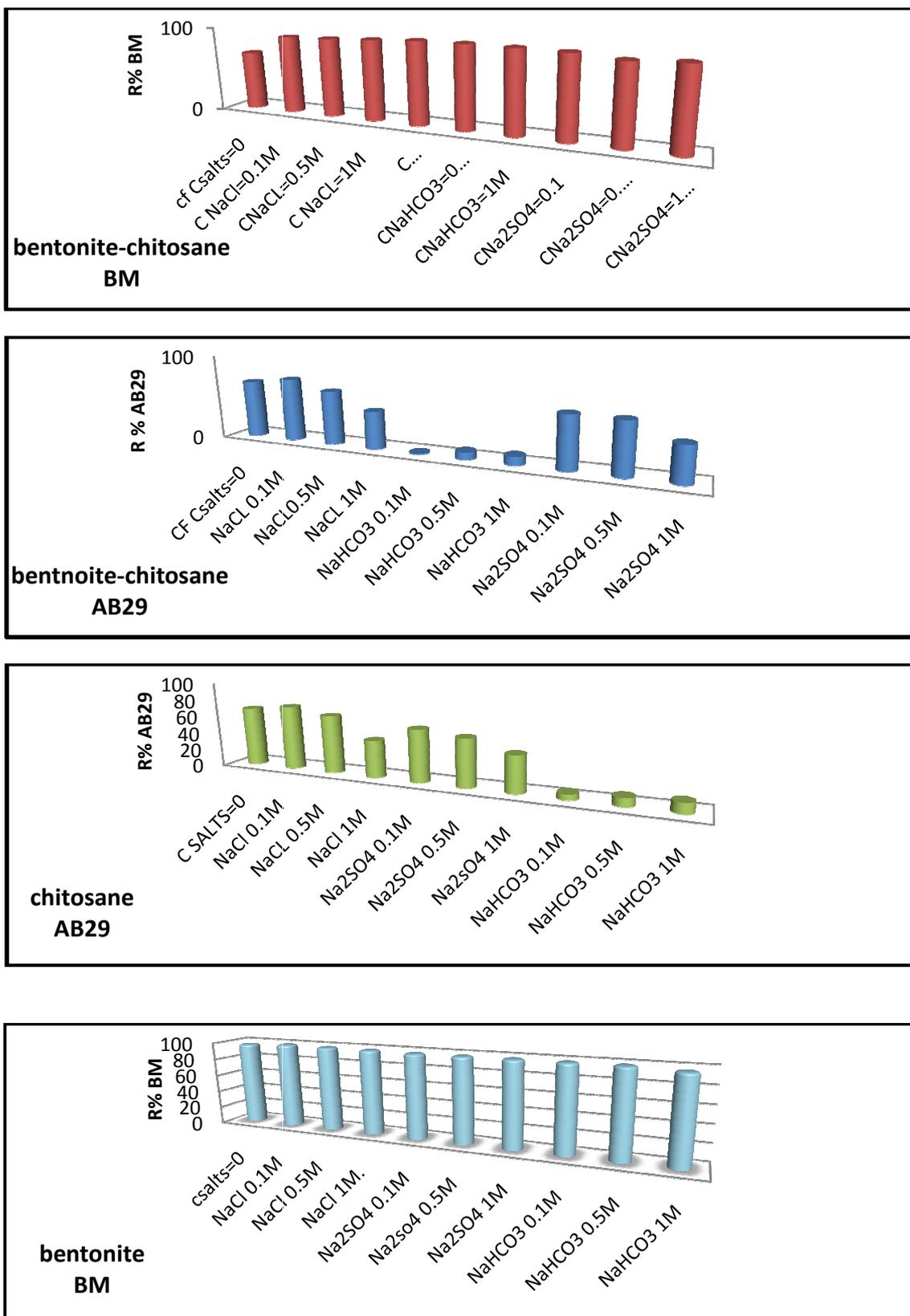


Figure 4. 17 L'effet de la force ionique sur la bentonite-BM, chitosane-AB29, bentonite-chitosane –AB29 et BM.

4.3.7 Régénération

L'étude de la régénération des adsorbants est très importante sur le plan économique. L'étude de la régénération du composite bentonite-chitosane a été entamée immédiatement après l'établissement de l'équilibre. La concentration initiale des deux colorants a été fixée à 100 mg/L. Les échantillons de composite bentonite-chitosane de masse=0.3g ont été recueillis, ensuite, lavés doucement avec l'eau distillée pour éliminer les particules résiduelles des colorants. Après lavage, les échantillons ont été séchés et ont été versés dans des fioles de 250 mL contenant 200 mL d'eau distillée. Ensuite les pH des solutions ont été ajustés à 12 et 3 pour AB29 et le BM, respectivement et agités pendant un certain temps jusqu'à la désorption des colorants [18, 34]. Les concentrations à l'équilibre ont été par la suite déterminées par UV-visible aux longueurs d'ondes choisies. Ces expériences d'adsorption-désorption ont été répétées cinq fois et le rendement d'élimination a été déterminé en utilisant l'équation (14) du chapitre 2.

Dans ces expériences, la désorption est due à la répulsion électrostatique qui a eu lieu lorsque les pHs des solutions ont été ajustés. L'efficacité de l'élimination du BM et AB29 ont fortement chuté après le deuxième cycle de 98.6 à 49% et de 89 à 39% pour l'AB29 et le BM, respectivement. Tandis que, l'efficacité de l'adsorption a faiblement diminué après le deuxième cycle de régénération.

La diminution dans l'adsorption avec des cycles de régénération croissants a été attribuée à l'augmentation des molécules d'adsorbat qui ont été fortement attachées à la surface adsorbants probablement via l'adsorption chimique[3].

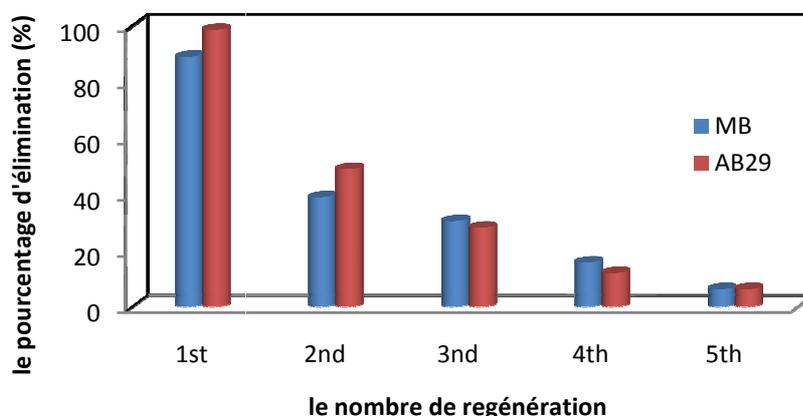


Figure 4. 18. les résultats de la régénération pour l'adsorption du BM et AB 29 par la bentonite-chitosane

4.4. Etude de l'adsorption des colorants sur le composite bentonite-chitosane en lit fixe

4.4.1 Introduction

L'adsorption conventionnelle dite en batch est largement utilisée à l'échelle du laboratoire pour évaluer la capacité d'adsorption des matériaux et pour obtenir des données à partir des études cinétique et thermodynamique à extrapoler dans des études à grande échelle, mais la quantité d'eau usée traitée est faible et ne permet pas d'avoir des informations suffisantes pour passer à l'échelle industrielle. Par contre, le système d'adsorption en lit fixe permet de faire l'étude en temps réel et de traiter des volumes importants d'eaux usées. De plus c'est un procédé facile et moins onéreux [3].

Après avoir étudié l'élimination de deux colorants, le bleu de méthylène et l'acide bleu 29 en réacteur discontinu, nous nous sommes intéressés dans cette partie à présenter et discuter les résultats d'adsorption des deux colorants sur le composite chitosane-bentonite en lit fixe.

4.4.2 Influence des variables opératoires

Un design parfait d'une colonne d'adsorption pour la purification des eaux usées nécessite l'étude de l'influence des variables opératoires tels que la concentration, le débit, la quantité d'adsorbant (la hauteur du lit) et la température.

4.4.2.1 L'effet de la concentration initiale

L'étude de l'influence de la concentration initiale sur l'adsorption dynamique des colorants du BM et AB29 est présentée sur la figure 4.19. Cette étude est réalisée en faisant varier les concentrations initiales de 50 à 200 mg/L. Les paramètres suivants sont maintenus constants : (hauteur du lit $Z=3$ cm ; température de la colonne = 30°C, pH de la solution des colorants = 6, débit d'alimentation $Q=8$ mL/min).

L'examen de ces courbes indique que l'allure générale est fonction de la concentration initiale en BM et en AB29. Ces courbes indiquent clairement que les temps de rupture et d'épuisement diminuent lorsque la concentration augmente de 50 à 200 mg/L. De plus, nous

observons que la pente de la courbe de rupture devient plus raide, ceci induit un temps de percé plus petit.

Dans ce cas et en raison du transfert de masse nettement plus élevé, les sites actifs d'adsorption des billes se saturent plus rapidement. En revanche et pour une faible concentration initiale en colorant $C_0=50$ mg/L, la diffusion est lente mais non limitée par des phénomènes de saturation ce qui engendre une apparition plus tardive des courbes de percée[11]. Les résultats de l'analyse révèlent que la capacité d'adsorption augmente en fonction de la concentration.

Ces capacités correspondent à 82.7, 81.9, 89.4 et 47.2, 64.4, 72.0 mg/g pour le BM et l'AB29 respectivement.

Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas de l'adsorption d'un colorant acide sur les argiles brutes et activées [3, 35] de l'élimination du BM par un adsorbant préparé à partir du riz [36].

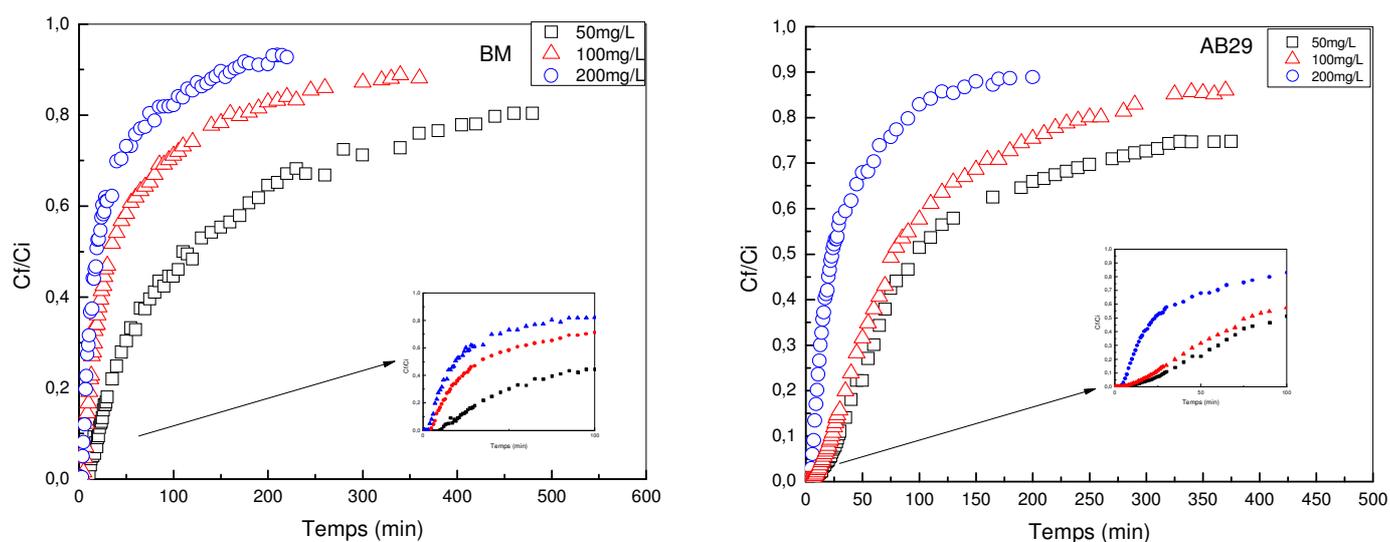


Figure 4. 19. Influence de la concentration sur les courbes de percée de l'adsorption du BM et de AB29 sur le composite bentonite chitosane

4. 4.2.2 L'effet du débit

L'effet de la vitesse du débit sur le processus d'adsorption est représenté sur la figure 4.20. Dans cette étude, nous avons varié les débits d'alimentation des colorants de 8 à 12 mL/min. les autres paramètres opératoires ont été maintenus constants : $C_0= 50$ mg/L, Z (Hauteur du lit)= 3 cm, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 6$.

L'examen de la figure indique que les temps de percée et d'épuisement sont atteints plus tôt lorsque la vitesse du débit augmente. Pour un débit faible, les molécules des colorants ont le temps suffisant pour la diffusion intra-particule[33]. En revanche pour un débit élevé, les colorants n'ont pas assez de temps de contact avec le composite ce qui implique une élimination faible des colorants par la colonne[37]. La vitesse du débit influe aussi fortement sur la capacité d'adsorption des colorants dans le lit. En effet, lorsque le débit augmente de 8 à 12 mL/min, la capacité d'adsorption à l'équilibre q_{eq} diminue de 115.36 à 94.72 mg, respectivement. Les mêmes résultats ont été observés par Hasfalina [33] et Podder [37].

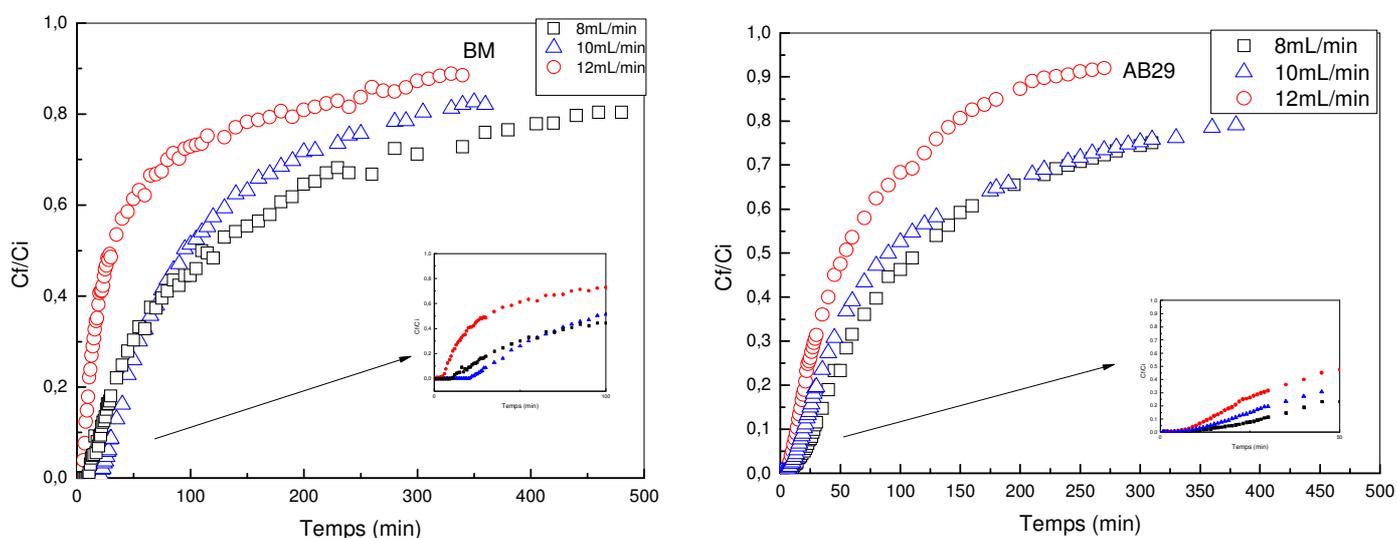


Figure 4. 20. Influence du débit d'alimentation sur les courbes de percée de l'adsorption du BM et de AB29 sur le composite bentonite chitosane

4.4.2.3 L'effet de la hauteur du lit

La figure 4.21 montre les courbes de percées obtenues dans le cas de l'adsorption du BM et AB29 sur les billes du composite bentonite-chitosane pour différentes hauteurs du lit (Z) de (2.8, 3.8 et 4.8 cm) équivalents à (2, 3 et 4 g) respectivement. Le débit et la concentration en colorant sont maintenus constants à 8 mL/min et 50 mg/L.

L'examen des courbes indique que les temps de rupture et d'épuisement ont augmenté en fonction de la hauteur du lit. Ceci montre que lorsque la hauteur augmente les colorants ont plus de temps de contact avec le composite, ce qui se traduit par une efficacité élevée de l'élimination des colorants de la colonne. Donc, en même temps, la concentration des colorants à la sortie de la colonne diminue. Les pentes des courbes de percée diminuent en fonction de la hauteur du lit. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que plus la hauteur de lit est grande plus le temps de contact est plus long entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Ce qui se traduit par une zone de transfert de masse large [33].

La capacité d'adsorption élevée a été observée à $Z=4.8$ cm, due à l'augmentation de la surface du composite qui fournit plus de sites d'adsorption dans la colonne [38]. Les résultats sont mentionnés dans le tableau 4.11.

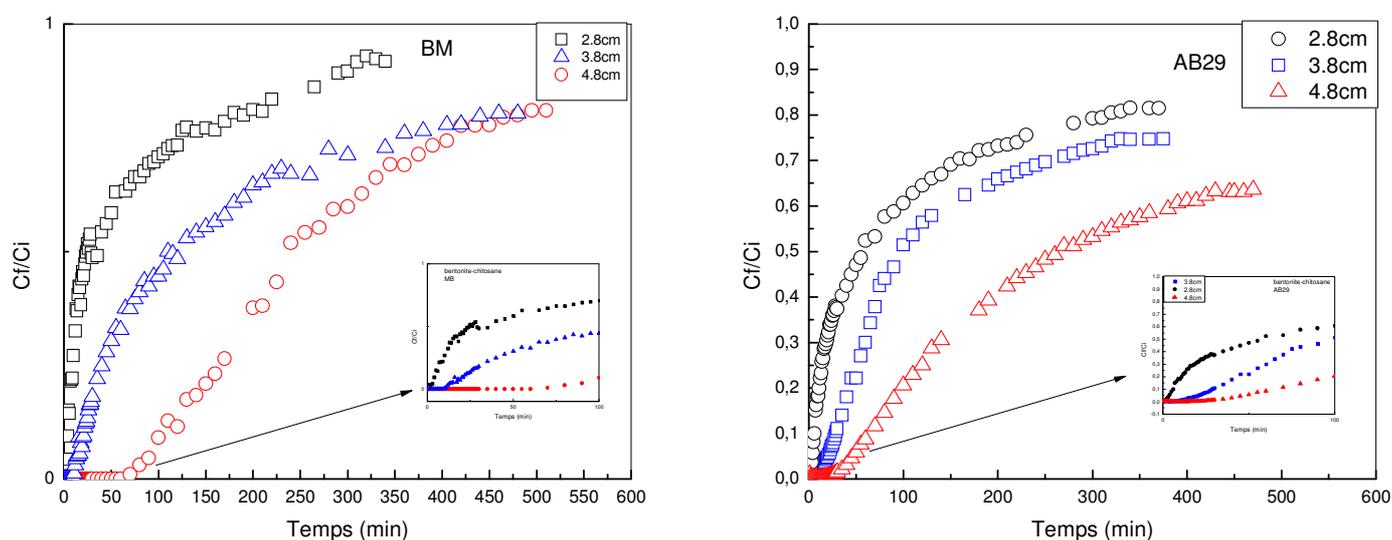


Figure 4. 21. Influence de la hauteur du lit sur les courbes de percée de l'adsorption du BM et de AB29 sur le composite bentonite chitosane

4. 4.2.4 L'effet de la température

L'étude de l'influence de la température est réalisée en faisant varier les températures de l'eau circulant dans l'enveloppe de la colonne entre 30 et 50°C tout en maintenant constantes les conditions suivantes:

- ✓ Hauteur du lit de 3 cm ;
- ✓ Concentration initiale en colorant de 50 mg/L,
- ✓ Débit d'alimentation de 8 mL/min ;
- ✓ pH initial de la solution égal à 6 ;

La Figure 4.22 représente les courbes de percée obtenues pour les différentes températures étudiées à 30 et 50°C. Celle-ci montre clairement que, pour une température élevée, les temps de percées sont plus courts et la pente des fronts d'adsorption est importante

Ces figures montrent que les courbes de percée ont été prolongées en fonction de la température. Quand la température d'adsorption a été augmentée de 30 à 50°C, le temps nécessaire pour la saturation de la colonne complète a augmenté de 440 minutes à 460 minutes pour le BM et de 320 minutes à 580 minutes pour l'AB 29. La capacité d'adsorption est plus élevée à haute température.

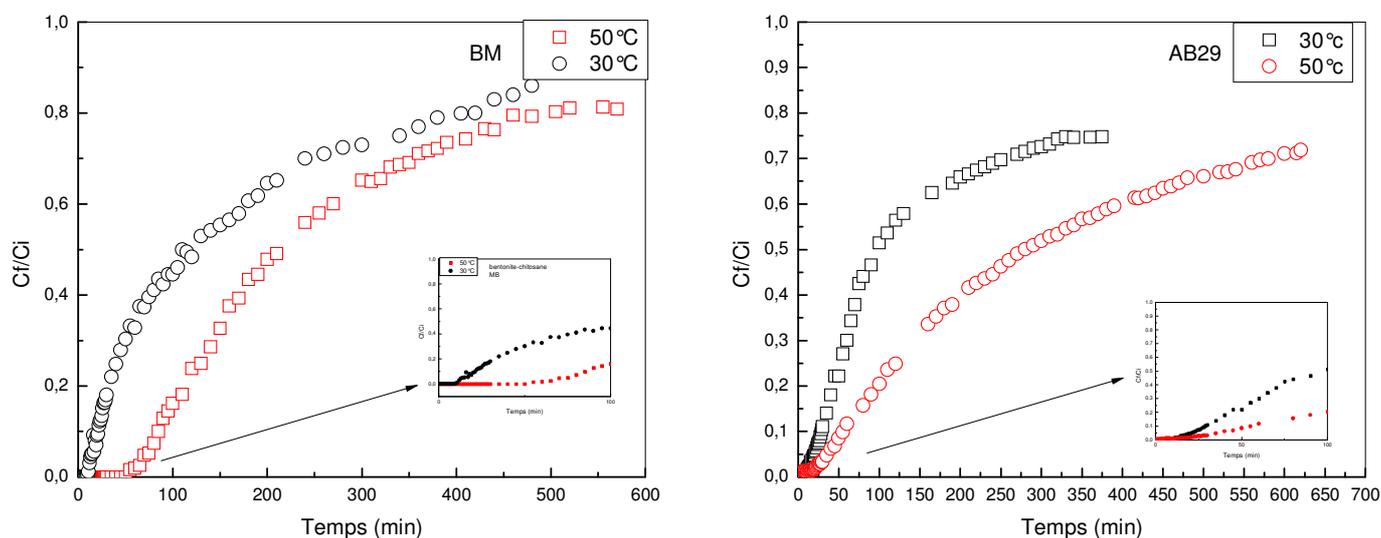


Figure 4. 22 : Influence de la température sur les courbes de percée de l'adsorption du BM et de AB29 sur le composite bentonite chitosane

Tableaux 4. 12 . Parametres de l'adsorption en lit fixe de BM et AB 29 par le composite bentonite-chitosane.

C ₀ (mg/L)	Z (cm)	Q (mL/min)	m _{total} (g)	T (°C)	BM			AB29		
					q _{total} (mg)	q _e (mg/g)	R%	q _{total} (mg)	q _e (mg/g)	R%
50	2.8	8	2	30	108.11	54.05	86.88	71.01	35.50	59.17
50	3.8	8	3	30	115.36	28.45	68.66	84.25	28.08	66.26
50	4.8	8	4	30	128.58	32.14	78.34	89.20	22.30	51.86
50	3.8	8	3	30	115.36	28.45	68.66	84.25	28.08	66.26
50	3.8	10	3	30	111.32	37.10	56.44	121.55	40.51	84.41
50	3.8	12	3	30	94.72	31.57	52.62	101.89	33.96	84.91
50	3.8	8	3	50	127.98	42.66	68.49	141.47	47.16	60.98
50	3.8	8	3	30	115.36	28.45	68.66	84.25	28.08	66.26
100	3.8	8	3	30	245.83	81.94	85.29	193.06	64.35	74.25
200	3.8	8	3	30	262.88	87.62	89.37	216.00	72.00	90.74

4. 4.3 Modélisation des courbes de percée

4. 4.3.1 Modèles mathématiques

Le design et la conception des colonnes d'adsorption exigent le développement d'un modèle permettant une bonne description mathématique de la dynamique de la colonne de sorption. Dans cette étude, pour décrire le comportement de la colonne en lit fixe et l'extrapoler pour des applications industrielles, plusieurs modèles sont cités en littérature mais seulement deux modèles mathématiques, Thomas et Yoon-Nelson ont été utilisés pour identifier le meilleur modèle pour la prédiction du comportement dynamique de la colonne.

Les résultats de la modélisation par régression linéaire et non linéaire sont représentés sur les figures 4.19, 4.20, 4.21 et 4.22 et les tableaux 4.13 et 4.14.

Les différents paramètres liés à l'adsorption dynamique du BM et AB 29 selon le modèle de Thomas pour les différentes conditions opératoires utilisées sont consignés dans le Tableau 4.13 ci-dessous. Les données de la colonne ont été fitées par le modèle de Thomas

pour déterminer la constante de Thomas (k_{Th}) et la concentration maximale en phase solide (q_e). Ces résultats montrent, qu'une augmentation de la hauteur de lit, de la température et de la concentration, augmentent les capacités maximales d'adsorption (q_e) et réduisent les constantes cinétiques (k_{Th}), par contre pour l'augmentation du débit d'alimentation, on observe une diminution des capacités d'adsorption maximale (q_e) et une augmentation des constantes cinétiques (k_{Th}).

Les résultats obtenus montrent que ce modèle n'est pas vraiment applicable à cause de la grande différence entre les capacités d'adsorption maximales calculés et expérimentales et les coefficients de corrélations (R^2) qui sont entre 0.4 et 0.9 pour les fîtes linéaires et entre 0.79 et 0.96 pour les fîtes non linéaires.

Les paramètres du modèle Yoon-Nelson pour le fit linéaire et non linéaire (τ et K_{YN}) à la fois pour l'adsorption de BM et de l'AB 29 sont présentés dans le tableau 4.14. La Figures 4.25 et la figure 4.26 présentent les différentes courbes de percée correspondantes (expérimentales et prédites d'après le modèle Yoon et Nelson) modélisées de BM et AB 29, respectivement.

Les valeurs du temps τ augmentent avec l'augmentation de la hauteur du lit et de la température pour les deux adsorbats, mais il diminue avec l'augmentation de la concentration initiale et le débit d'alimentation. Par contre, les valeurs de K_{YN} augmentent dans le même sens que le débit et la concentration initiale du colorant et dans le sens inverse de la hauteur du lit et la température. Une observation similaire a été faite lors de l'étude de sorption utilisant argile-chitosane pour l'adsorption de BM [3].

La comparaison des modèles cinétiques de Thomas et de Yoon-Nelson avec les données expérimentales a été réalisée et les paramètres des modèles ont été déterminés par régression linéaire et non linéaire pour l'adsorption de BM et de l'AB 29 pour les différentes conditions opératoires qui sont présentés dans les tableaux 4.13 et 4.14. le fit des données expérimentales sont bien décrits avec les deux modèles Thomas et Yoon-Nelson avec des coefficients de corrélations presque les mêmes pour toutes les conditions opératoires, la même observation a été présenté par Saadi et al [39] .

A. Modèle de Thomas

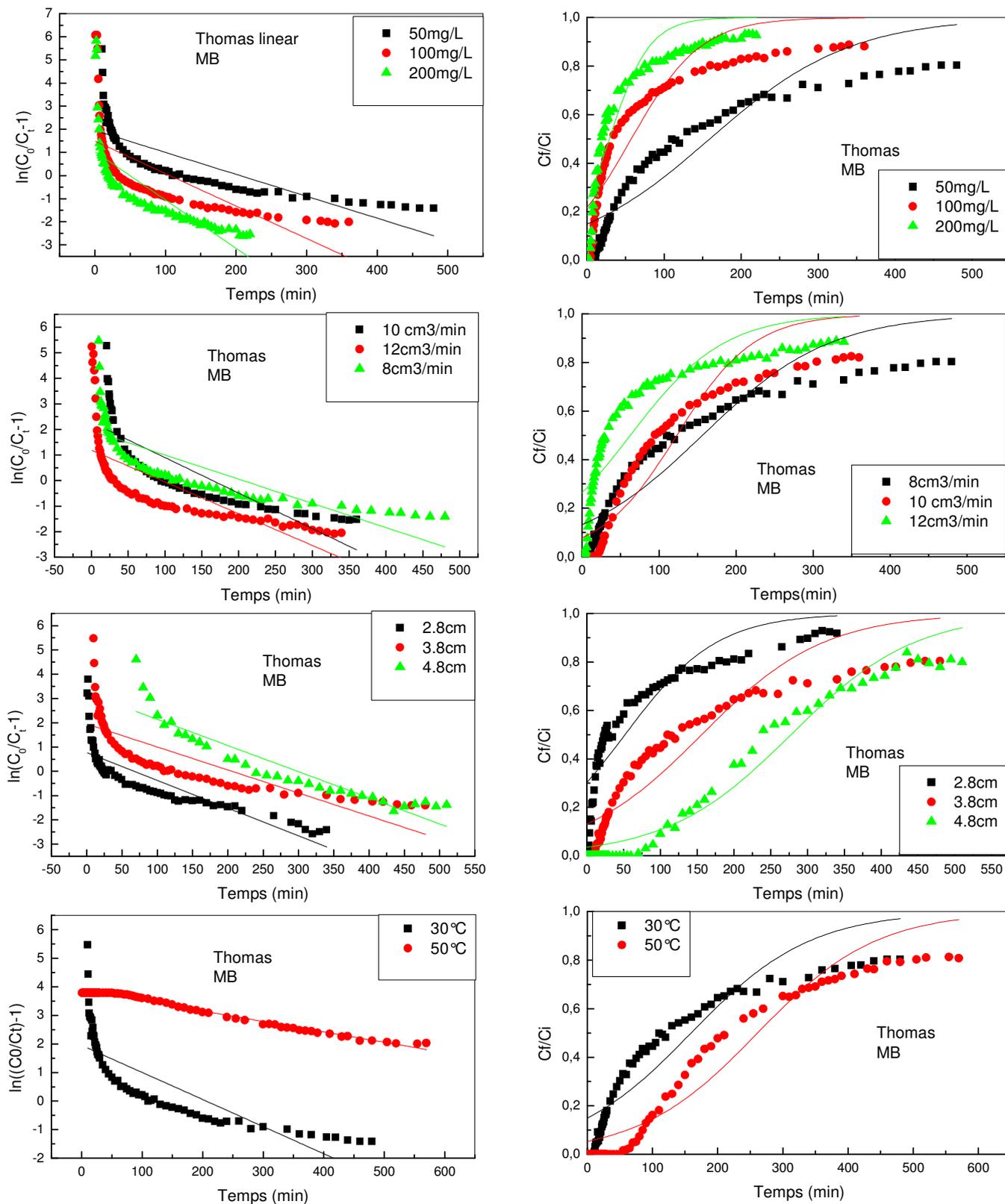


Figure 4. 23. Le modèle linéaire et non linéaire du Thomas pour l'adsorption du BM sur le composite bentonite-chitosane.

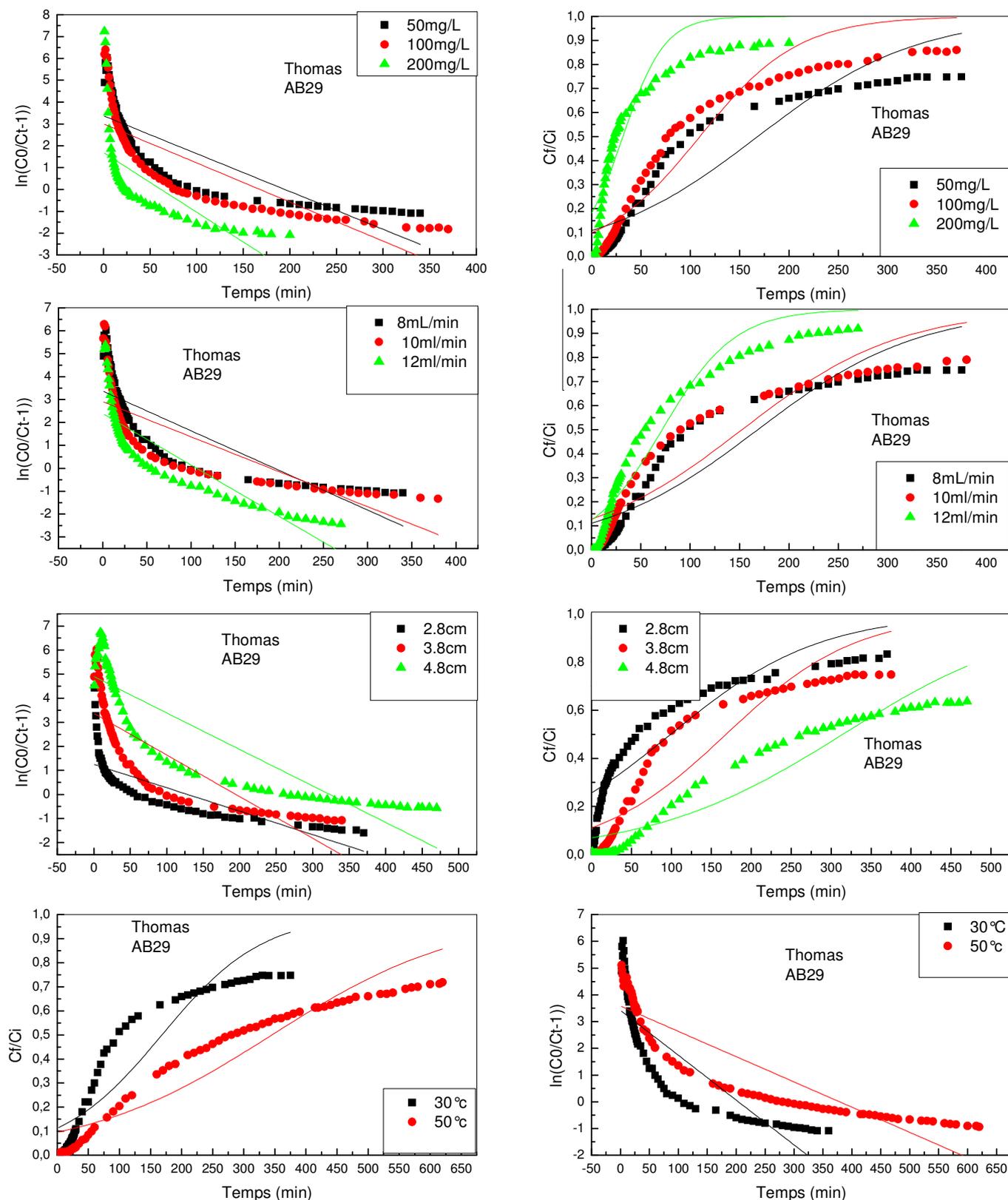


Figure 4. 24. Le modèle linéaire et non linéaire du Thomas pour l'adsorption de l'AB 29 sur le composite bentonite-chitosane

Tableaux 4. 13. Valeurs des paramètres de modèle de Thomas.

C (mg/L)	Z (cm)	Q (mL/min)	T (°C)	BM						AB29					
				Linéaire			Non Linéaire			Linéaire			Non Linéaire		
				K_t (mL/mg min)	q_0 (mg/g)	R^2									
50	2.8	8	30	0.220	13.99	0.675	0.339	11.95	0.801	0.183	27.28	0.634	0.22	19.93	0.829
50	3.8	8	30	0.198	26.26	0.650	0.24	20.81	0.843	0.36	24.97	0.696	0.25	21.49	0.849
50	4.8	8	30	0.236	27.156	0.853	0.23	27.44	0.961	0.338	28.98	0.791	0.183	28.196	0.900
50	3.8	10	30	0.282	26.96	0.670	0.402	20.47	0.86	0.330	29.32	0.634	0.271	23.492	0.859
50	3.8	12	30	0.219	21.57	0.531	0.398	11.987	0.791	0.435	21.978	0.721	0.531	14.78	0.929
50	3.8	8	50	0.0803	128.62	0.986	0.21	34.85	0.933	0.203	46.996	0.821	0.140	42.82	0.901
100	3.8	8	30	0.128	30.87	0.477	0.224	16.32	0.829	0.190	42.105	0.669	0.213	27.47	0.901
200	3.8	8	30	0.1024	27.07	0.577	0.238	14.77	0.841	0.119	37.765	0.458	0.232	18.83	0.843

B. Modèle de Yoon et Nelson

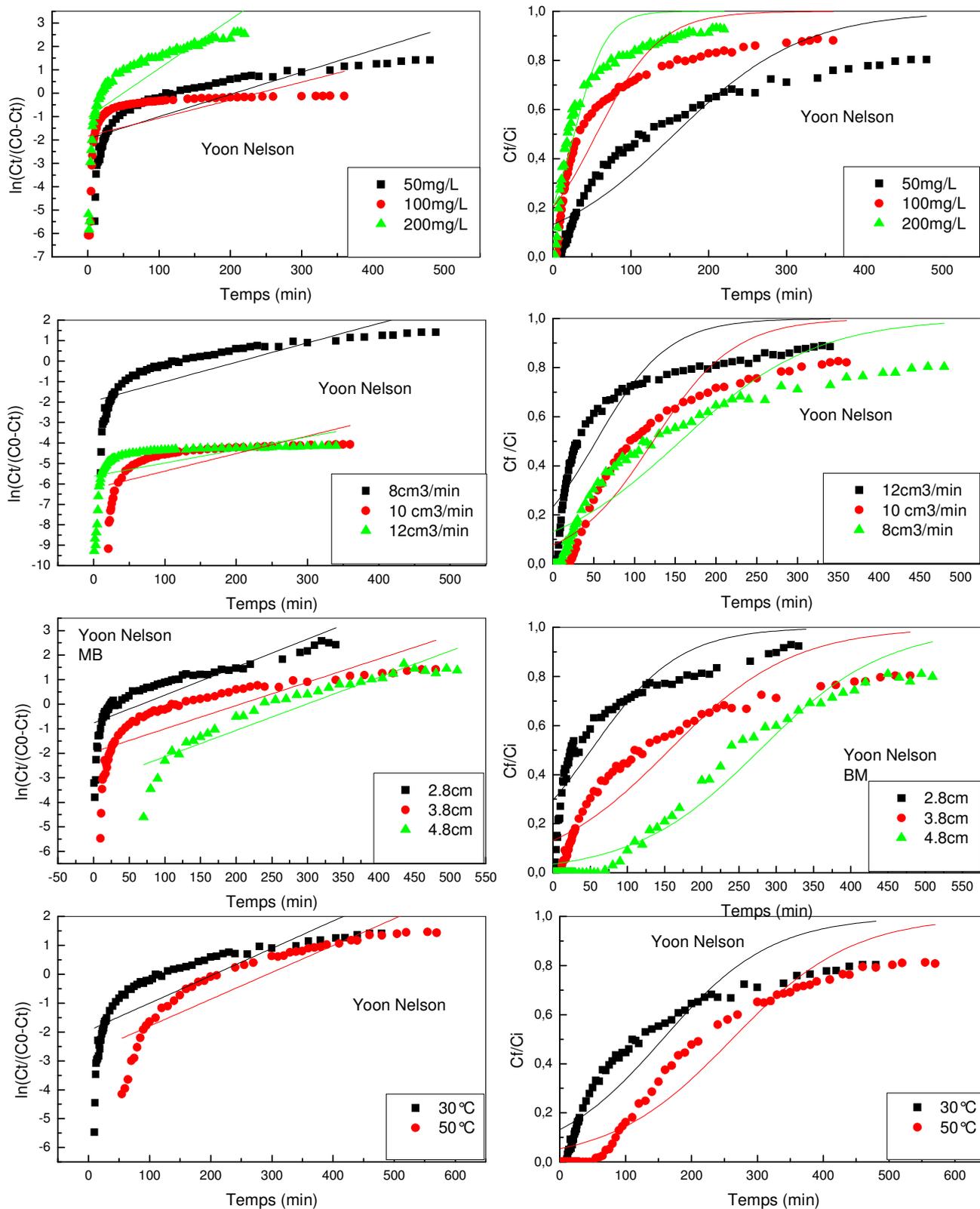


Figure 4. 25. Le modèle linéaire et non linéaire du Yoon Nelson pour l'adsorption du BM sur le composite bentonite-chitosane

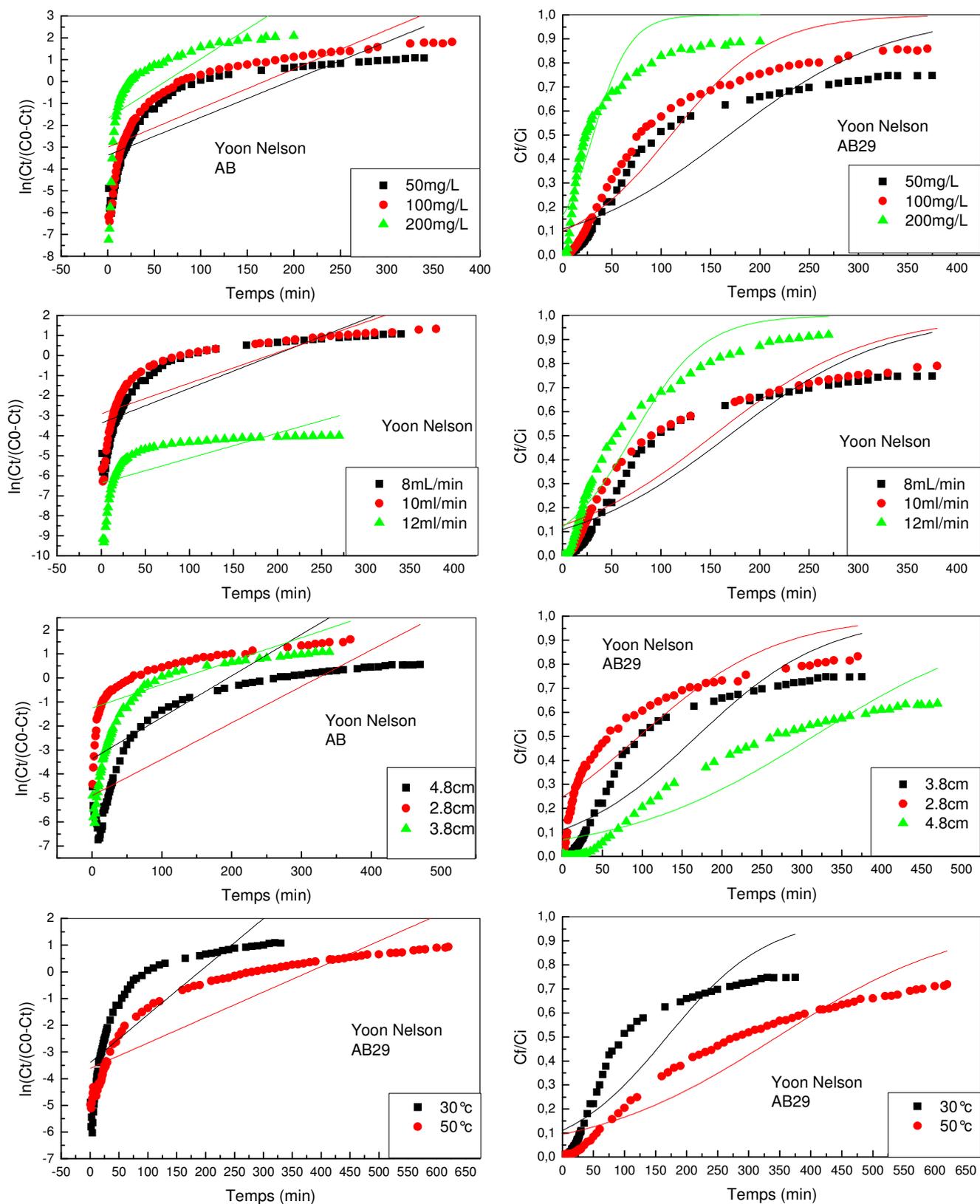


Figure 4. 26. Le modèle linéaire et non linéaire du Yoon Nelson pour l'adsorption de l'AB 29 sur le composite bentonite-chitosane

Tableaux 4. 14. Valeurs des paramètres de modèle de Yoon et Nelson

C (mg/ L)	Z (cm)	Q (mL/ min)	T (°C)	BM						AB29					
				Linéaire			Non Linéaire			Linéaire			Non Linéaire		
				K_{YN} (min ⁻¹)	τ	R^2									
50	2.8	8	30	0.0114	67.42	0.675	0.0169	51.099	0.804	0.01517	128	0.791	0.0116	96.125	0.829
50	3.8	8	30	0.00949	205.7	0.650	0.0121	156.14	0.843	0.01731	194.68	0.696	0.0124	168.50	0.850
50	4.8	8	30	0.01078	298.69	0.853	0.0118	277.46	0.962	0.01728	323	0.689	0.0082	314.47	0.900
50	3.8	10	30	0.00858	726.45	0.408	0.0201	122.87	0.877	0.01526	190.03	0.634	0.0126	152.65	0.859
50	3.8	12	30	0.0064	877.81	0.290	0.0226	52.76	0.791	0.01249	510.05	0.966	0.0278	71.46	0.928
50	3.8	8	50	0.00929	293.06	0.799	0.0109	261.43	0.933	0.00954	379.09	0.823	0.0065	345.47	0.901
100	3.8	8	30	0.0077	238.62	0.255	0.0244	56.07	0.829	0.0179	167.59	0.669	0.0200	109.77	0.901
200	3.8	8	30	0.0209	49.70	0.577	0.0486	27.12	0.841	0.02731	61.51	0.458	0.0529	30.94	0.843

Références bibliographique

- [1] G. Crini, P.-M. Badot, M.-C. Nadia, Traitement des eaux par du chitosane-Intérêts, méthodes et perspectives, *Technique de l'Ingénieur* (2009) 1-13.
- [2] Z. Osman, A.K. Arof, FTIR studies of chitosan acetate based polymer electrolytes, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 993-999.
- [3] M. Auta, B.H. Hameed, Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue, *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 352-361.
- [4] Z. Bekçi, C. Özveri, Y. Seki, K. Yurdakoç, Sorption of malachite green on chitosan bead, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 254-261.
- [5] I. Corazzari, R. Nisticò, F. Turci, M.G. Faga, F. Franzoso, S. Tabasso, G. Magnacca, Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS: Thermal degradation and water adsorption capacity, *Polymer Degradation and Stability* 112 (2015) 1-9.
- [6] G. Crini, P.-M. Badot, E. Guibal, *Chitine et chitosane*, Presses Univ. Franche-Comté 2009.
- [7] C.K.S. Pillai, W. Paul, C.P. Sharma, Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation, *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 641-678.
- [8] J. Singh, P.K. Dutta, J. Dutta, A.J. Hunt, D.J. Macquarrie, J.H. Clark, Preparation and properties of highly soluble chitosan-l-glutamic acid aerogel derivative, *Carbohydrate Polymers* 76 (2009) 188-195.
- [9] M.D. Donohue, G.L. Aranovich, Classification of Gibbs adsorption isotherms, *Advances in Colloid and Interface Science* 76-77 (1998) 137-152.
- [10] J. Lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation*, Technip 2001.
- [11] A.A. Oladipo, M. Gazi, Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: Optimization and modelling using non-linear regression technique, *Journal of Water Process Engineering* 2 (2014) 43-52.
- [12] K. Azlan, W.N. Wan Saime, L. Lai Ken, Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption, *Journal of Environmental Sciences* 21 (2009) 296-302.
- [13] D.-W. Cho, B.-H. Jeon, C.-M. Chon, F.W. Schwartz, Y. Jeong, H. Song, Magnetic chitosan composite for adsorption of cationic and anionic dyes in aqueous solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 28 (2015) 60-66.
- [14] Q. Liu, B. Yang, L. Zhang, R. Huang, Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite, *International Journal of Biological Macromolecules* 72 (2015) 1129-1135.
- [15] R. Bhattacharyya, S.K. Ray, Micro- and nano-sized bentonite filled composite superabsorbents of chitosan and acrylic copolymer for removal of synthetic dyes from water, *Applied Clay Science* 101 (2014) 510-520.
- [16] L. Zhang, P. Hu, J. Wang, Q. Liu, R. Huang, Adsorption of methyl orange (MO) by Zr (IV)-immobilized cross-linked chitosan/bentonite composite, *International Journal of Biological Macromolecules* 81 (2015) 818-827.
- [17] P. Monvisade, P. Siriphannon, Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption, *Applied Clay Science* 42 (2009) 427-431.
- [18] M. Auta, B.H. Hameed, Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 105 (2013) 199-206.

- [19] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Bil. K. Svenska Venteskapsakad, Handl. 24 (1898) as cited by Wasay et al, Water Res 30 (1996) 1143-1148.
- [20] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochemistry 34 (1999) 451-465.
- [21] M. Auta, B.H. Hameed, Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 105 (2013) 199-206.
- [22] H. Deng, J. Lu, G. Li, G. Zhang, X. Wang, Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk, Chemical Engineering Journal 172 (2011) 326-334.
- [23] M.-S. Chiou, P.-Y. Ho, H.-Y. Li, Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads, Dyes and Pigments 60 (2004) 69-84.
- [24] W. Weber, J. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng 89 (1963) 31-60.
- [25] Y. Önal, C. Akmil-Başar, Ç. Sarıcı-Özdemir, Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon, Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 194-203.
- [26] C.H. Giles, T. MacEwan, S. Nakhwa, D. Smith, 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, J. Chem. Soc. (1960) 3973-3993.
- [27] R. Calvet, Les pesticides dans le sol: conséquences agronomiques et environnementales, Editions France Agricole 2005.
- [28] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical society 40 (1918) 1361-1403.
- [29] H. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, Zeitschrift für Physikalische (1906).
- [30] R. Krug, W. Hunter, R. Grieger, Enthalpy-entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the analysis of van't Hoff and Arrhenius data, The Journal of Physical Chemistry 80 (1976) 2335-2341.
- [31] O. Moradi, V.K. Gupta, S. Agarwal, I. Tyagi, M. Asif, A.S.H. Makhlof, H. Sadegh, R. Shahryari-ghoshekandi, Characteristics and electrical conductivity of graphene and graphene oxide for adsorption of cationic dyes from liquids: Kinetic and thermodynamic study, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 28 (2015) 294-301.
- [32] M.M.F. Silva, M.M. Oliveira, M.C. Avelino, M.G. Fonseca, R.K.S. Almeida, E.C. Silva Filho, Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data, Chemical Engineering Journal 203 (2012) 259-268.
- [33] V.O. Njoku, M.A. Islam, M. Asif, B.H. Hameed, Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond for the adsorption of carbofuran insecticide, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 110 (2014): 172-180.
- [34] L. Liu, Y. Wan, Y. Xie, R. Zhai, B. Zhang, J. Liu, The removal of dye from aqueous solution using alginate-chitosan nanotube beads, Chemical Engineering Journal 187 (2012) 210-216.
- [35] M. Auta, B.H. Hameed, Optimized waste tea activated carbon for adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 29 dyes using response surface methodology, Chemical Engineering Journal 175 (2011) 233-243.
- [36] R. Han, Y. Wang, W. Yu, W. Zou, J. Shi, H. Liu, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column, Journal of hazardous materials 141 (2007) 713-718.

[37] J. Fu, Z. Chen, M. Wang, S. Liu, J. Zhang, J. Zhang, R. Han, Q. Xu, Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis, *Chemical Engineering Journal* 259 (2015) 53-61.

[38] C.M. Hasfalina, R.Z. Maryam, C.A. Luqman, M. Rashid, Adsorption of Copper (II) From Aqueous Medium In Fixed-Bed Column By Kenaf Fibres, *APCBEE Procedia* 3 (2012) 255-263.

[39] Z. Saadi, R. Saadi, R. Fazaeli, Fixed-bed adsorption dynamics of Pb (II) adsorption from aqueous solution using nanostructured γ -alumina, *Journal of Nanostructure in Chemistry* 3 (2013) 1-8.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse a été focalisé principalement dans la synthèse des matériaux composites constitués de polymères d'origine naturelle. Les polymères utilisés sont des polysaccharides de type alginate et chitosane. Les autres matériaux utilisés dans les composites sont la bentonite locale de Maghnia et le charbon actif commercial (Hydrodarco C). Les composites et leurs matériaux précurseurs ont été testés dans les procédés d'élimination de deux colorants, l'un cationique (BM) et l'autre anionique (AB29).

Ainsi, notre recherche comporte deux volets. Le premier traite de l'adsorption dite en batch du bleu de méthylène sur les matériaux à base de bentonite, du charbon actif et les billes d'alginate et leurs composites: 1/ bentonite-alginate, 2/ charbon actif-alginate et 3/ bentonite-charbon actif-alginate.

Le deuxième volet de ce travail s'est focalisé sur l'adsorption en batch et en lit fixe de deux colorants le BM et l'AB29 sur la bentonite, le chitosane et le composite bentonite-chitosane.

Pour la préparation des billes d'alginate avec les différents composés, nous avons utilisé la méthode de synthèse par extrusion décrite en littérature. Pour les billes de chitosane et de bentonite, nous avons utilisé la micro-encapsulation par démixtion colloïdale simple.

Les adsorbants au nombre de 08 ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques (FTIR, MEB-EDX, BET et PZC).

L'étude par IR avant et après adsorption ont montré des interactions probables entre les différents constituants de composite et des colorants avec les composites. En plus, les spectres des composites indiquent l'appariation des bandes caractéristiques des polysaccharides (alginate et chitosane) et des matériaux de bentonite et de charbon actif. Concernant les propriétés texturales, nous avons observé que les aires spécifiques BET diminuent pour les composites, probablement à cause du remplissage des pores de la bentonite et du charbon actif par les biopolymères.

La caractérisation des composites : 1/ bentonite-alginate, 2/ charbon actif-alginate, 3/ bentonite-charbon actif-alginate, par adsorption du bleu de méthylène en mode batch a révèlé les points suivants :

- 1) L'adsorption est favorisée en milieu basique, car les interactions électrostatiques sont très favorisées.
- 2) Les temps de contact et les cinétiques d'adsorption sont plus lents sur les composites que sur les matériaux précurseurs.
- 3) Globalement, les cinétiques d'adsorption du BM sont bien décrites par le modèle de pseudo-second ordre.
- 4) A l'équilibre, les modèles de Langmuir et de Chapman sont les meilleurs modèles plausibles qui décrivent les résultats expérimentaux.
- 5) L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption est endothermique pour l'ensemble des matériaux.
- 6) Le composite à 03 constituants bentonite-charbon actif –alginate a montré une grande capacité de régénération, ce qui est bien sur le plan économique.

En ce qui concerne la caractérisation du composite bentonite-chitosane, par adsorption du BM et d'AB29 en mode batch et en lit fixe, les études ont révélées les points suivants :

- 1) L'adsorption du BM sur le composite bentonite-chitosane est favorisée aux pH basiques, en revanche l'adsorption d'AB29 est très favorisée aux pH acides.
- 2) Les temps de contact des cinétiques d'adsorption sur le composite sont moins rapides que les matériaux seuls. Parmi les modèles utilisés, nous avons observé que le meilleur modèle est le modèle de pseudo-second-ordre et que la diffusion est contrôlée par la diffusion dans le film.
- 3) Les effets de la concentration initiale et de la température indiquent que le modèle de Langmuir est le meilleur modèle et que les phénomènes d'adsorption sont endothermiques et spontanés dans l'ensemble.

L'évolution des performances du composite bentonite-chitosane en adsorption dynamique sur le lit fixe a été estimée grâce à l'influence de certains paramètres notamment la concentration initiale, le débit d'alimentation, la hauteur du lit et la température.

Les résultats des courbes de percée de BM et AB29 sur le composite bentonite-chitosane ont montré les points suivants :

- 1) Les quantités adsorbées augmentent en fonction de la concentration initiale, la hauteur de lit (la masse de l'adsorbant) et la température.
- 2) Les quantités adsorbées diminuent en fonction du débit d'alimentation.
- 3) Les résultats de la modélisation indiquent que les modèles de Thomas et de Yoon et Nelson nous renseignent sur l'évolution des colorants dans la colonne du lit fixe en fonction du temps.

Enfin cette thèse ouvre de nombreuses perspectives relatives à la mise en forme des composites comme adsorbants des effluents industriels. A cette fin, nous proposons les perspectives suivantes:

- 1) Préparer des matériaux argileux modifiés.
- 2) Préparer des charbons actifs à partir de la biomasse.
- 3) Tester de nouveaux composites de type :
 - ✓ Polymère synthétiques/polymère naturelle/charbon actif.
 - ✓ Polymère synthétiques/polymère naturelle/argile.

Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier l'élimination de deux colorants cationique et anionique par adsorption en deux mode d'adsorption continu et discontinu sur des adsorbants de billes d'alginate encapsulant différents matériaux (bentonite, charbon actif) et des adsorbants de billes de chitosane encapsulant la bentonite . Nous nous sommes intéressés par la suite à la synthèse des billes d'alginate de différent matériaux précurseurs et des billes de chitosane et de bentonite, ces matériaux ont été soumis à quelques caractérisations : PZC, EDX-MEB, FTIR et BET. Les matériaux précurseurs et leurs billes d'alginate sont testés par le bleu de méthylène en mode batch dans différentes conditions expérimentales tels que : l'effet de la concentration initiale, l'effet du pH, l'effet de la température et l'étude de l'isotherme d'adsorption. En outre, les billes du chitosane ont été testées par deux colorants le bleu de méthylène et l'acide bleu 29 en deux modes d'adsorption : adsorption en batch et en lit fixe. Cette étude a porté sur l'effet du pH, l'effet de la concentration initiale, l'effet de la température et l'étude de l'isotherme d'adsorption. Par contre, dans le lit fixe nous avons étudié l'effet de la concentration d'alimentation, l'effet du débit, la hauteur du lit et l'effet de la température.

Mots clés: Adsorption, composite, alginate, chitosane, bentonite, charbon actif, adsorption discontinue, lit fixe, bleu de méthylène, acide bleu 29.

Abstract

This work has the objective to study the adsorption of anionic and cationic dyes in both the batch and fixed bed adsorption on adsorbents of alginate beads encapsulating various materials (bentonite, activated carbon) and chitosan beads encapsulating the bentonite. We are interested in the following synthesis alginate beads of different precursor materials and chitosan beads and bentonite, these materials were subjected to some characterizations: PZC, EDX-SEM, FTIR and BET. The precursor materials and their alginate beads were tested by the methylene blue in batch mode in different experimental conditions such as: the effect of the initial concentration, the effect of pH, the effect of temperature and isotherm adsorption studies. In addition, chitosan beads were tested by two dyes methylene blue and acid blue 29 in two adsorption modes: batch and fixed bed adsorption. This study investigated the effect of pH, the effect of the initial concentration, the effect of temperature and the study of the adsorption isotherm. However, in the fixed bed we studied the effect of concentration, the effect of flow rate, bed height and the effect of temperature.

Keywords: Adsorption, composite, alginate, chitosan, bentonite, activated carbon, batch adsorption, fixed bed, methylene blue, acid blue 29.

ملخص

تهدف هذه الدراسة على ادمصاص اثنين من الأصباغ الأيونية الموجبة و السالبة في كل من الادمصاص المستمر والمتقطع على كرات الجينات من الممتصات (البنتونيت ، الكربون المنشط) و على كرات الشيتوزان والبنتونيت وتعرض هذه المواد لبعض التقنيات. تعرض هذه المواد باستخدام طريقة الادمصاص المتقطع من خلال اللون الأزرق الميثيلين في ظروف تجريبية مختلفة مثل: تأثير تركيز الأولي، وتأثير درجة الحموضة، وتأثير درجة الحرارة والدراسة الأيسوثرم وبالإضافة إلى ذلك، تم اختبار كرات الشيتوزان من قبل ملونين اثنين من الميثيلين الأزرق وحمض الأزرق 29 في وضعين الادمصاص المستمر و الغير مستمر. هدفت هذه الأخيرة إلى دراسة تأثير درجة الحموضة، وتأثير تركيز الأولي من الميثيلين الأزرق، وتأثير درجة الحرارة ودراسة الأيسوثرم. في الادمصاص المستمر درسنا تأثير تركيز المحلول، وتأثير معدل التدفق ، وارتفاع السرير وتأثير درجة الحرارة.

كلمات البحث : الادمصاص ، مركب ، الجينات ، الشيتوزان ، الادمصاص المستمر ، الادمصاص الغير المستمر ، الميثيلين الأزرق، وحمض الأزرق.