

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF-1-  
FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

## **Thèse**

Présentée par :

**BELHOUCHEAT Norel-Houda**

En vue de l'obtention du diplôme de

## **DOCTORAT**

Domaine : **Sciences et Technologies**

Filière : **Génie des Procédés**

Option : **Génie Chimique**

## **THEME**

**Synthèse et caractérisation de billes composites biopolymère-argile :  
application à l'élimination de polluants du milieu aqueux**

**Soutenue le : 11/06/ 2017**

**Devant le jury composé de :**

BOUTAHALA Mokhtar	Professeur, UFA-Sétif-1-	<b>Président</b>
BOURAS Omar	Professeur, USD-Blida	<b>Examineur</b>
BOUGUETTOUCHA Abdallah	MCA, UFA-Sétif-1-	<b>Examineur</b>
CHEBLI Derradji	MCA, UFA-Sétif-1-	<b>Examineur</b>
ZAGHOUANE-BOUDIAF Hassina	MCA, UFA-Sétif-1-	<b>Rapporteur</b>
VISERAS IBORRA César	Professeur, UGR Espagne	<b>Co-Rapporteur</b>

## ***Remerciements***

Ce travail de thèse a été réalisé entre novembre 2013 et Septembre 2015 au laboratoire de Génie des Procédés Chimiques sous la direction de Mme Zaghouane-Boudiaf Hassina à l'Université de Ferhat Abbas Sétif-1, puis finalisé à l'Université de Grenade (Espagne) sous la direction de Pr. César Viseras, Pr. Monica Calero et Pr. Maria Ángeles Martín Lara pendant l'année académique 2015/2016.

Mes premiers remerciements vont vers Allah tout puissant qui nous ouvre les yeux sur le savoir et nous guide dans toutes nos démarches. En deuxième et en priorité je remercie vivement Madame Dr. H. Zaghouane-Boudiaf pour son encadrement de très grande qualité, pour son entière implication dans ce travail, pour les apports scientifiques plus que conséquents et également pour l'excellente ambiance de travail au cours de ces trois années.

Je tiens également à remercier les Professeurs César Viseras, Monica Calero et Maria Ángeles Martín Lara de m'avoir ouvert les portes de leurs laboratoires en me fournissant tous ce dont j'avais besoin, et en m'orientant dans mes travaux. Aussi je les remercie pour leur grand humanisme et leur écoute sans conditions.

Je remercie infiniment les membres du jury pour avoir accepté de juger mon travail et plus particulièrement le Professeur Mokhtar Boutahala en tant que président du jury.

Merci à l'ensemble de l'équipe pour la bonne humeur, particulièrement je remercie Aichour Amina et Chouiref Islam d'avoir accepté de travailler avec moi. Merci à toutes les doctorantes, aux techniciens et ingénieurs du laboratoire LGPC.

Plus personnellement, je suis très reconnaissante à mes proches qui m'ont soutenue pendant toute ma scolarité et plus particulièrement ces trois dernières années. Un merci spécifique à mon cher père, à ma chère mère, mes sœurs Nabila, Nassima et Aya, mon frère Yahia et à mon mari Abdelaali ainsi que ma belle-famille. Un merci à tous mes amis de Sétif et aussi mes chères amies de Souk Ahras et plus particulièrement à Nesrine, Nadjet, Safa, Hanane, Hafida, Assia, Meriem et Leila, et sans oublier ma famille à Granada en Espagne : Ali Salem, Tfareh, et particulièrement Teslem et Bouchra.

Pour finir, je remercie vivement tous ceux qui ont contribué de près ou de loin et à faire de ces trois années une formidable aventure humaine et scientifique.

***Norel-Houda***

# **Sommaire**

# *Sommaire*

*Liste des figures*

*Liste des tableaux*

*Résumé du travail de thèse* ..... i

## *Chapitre 1: Introduction*

1.1.	Antécédents.....	1
1.2.	Problématique des colorants .....	1
1.2.1.	Définition d'un colorant.....	1
1.3.	Contamination et toxicité par les colorants.....	4
1.4.	Méthodes de traitement des eaux chargées de colorants .....	5
1.4.1.	Traitement par les méthodes physiques : filtration sur membrane .....	5
1.4.2.	Traitement par les méthodes physico-chimiques : coagulation–floculation.....	6
1.4.3.	Traitement par les méthodes chimiques.....	6
1.4.4.	Traitement par les méthodes biologiques .....	7
1.5.	Élimination des colorants par adsorption.....	8
1.5.1.	Processus d'adsorption.....	8
1.5.2.	Les facteurs qui influent sur l'adsorption .....	8
1.6.	Les matériaux adsorbants.....	9
1.6.1.	Les minéraux argileux.....	10
1.6.2.	La bentonite.....	13
1.6.3.	Modification des argiles.....	14
1.7.	L'alginate .....	16
1.8.	Les composites à base d'alginate .....	18
1.8.1.	Propriétés .....	18
1.8.2.	Méthodes d'encapsulation et de préparation des billes.....	18
1.8.3.	Exemples de matériaux encapsulés.....	19
1.9.	Adsorption sur des billes d'alginate purs ou composites .....	21
1.9.1.	L'adsorption sur des alginate purs.....	21
1.9.2.	Adsorption sur billes composites d'alginate et d'argiles .....	21
	Objectifs et structure de la thèse .....	22

## ***Chapitre 2: Synthèse et caractérisation physico-chimique des adsorbants***

2.1. Introduction.....	24
2.2. Matériels et Méthodes.....	25
2.2.1. Matériels .....	25
2.2.1.1. Matériau de base .....	25
2.2.1.2. Traitements effectués sur la bentonite .....	26
A) Modifications de la bentonite .....	26
B) Encapsulation des argiles.....	28
2.2.2. Polluants.....	31
2.2.3. Techniques de caractérisation des matériaux.....	31
2.3. Résultats et discussion : caractérisation.....	33
2.3.1. Détermination de la surface spécifique et de la porosité des matériaux .....	33
2.3.2 Microscopie électronique à balayage.....	36
2.3.3. Détermination du point isoélectrique (pHpzc).....	39
2.3.4. L'analyse thermogravimétrique .....	41
2.3.5. Analyse infrarouge.....	43
2.3.6. Analyse par diffraction des rayons X .....	48
2.4. Conclusion .....	50

## ***Chapitre 3: Etude de l'effet des paramètres sur l'adsorption***

3.1. Introduction.....	52
3.2. Matériel et méthodes.....	55
3.2.1. Préparation et analyse de solutions du BM et du MO .....	55
3.2.2. Dispositif expérimental.....	56
3.2.3. Etude des principales variables du processus .....	57
3.2.3.1. Effet du pH de milieu.....	57
3.2.3.2. Effet de la masse de l'adsorbant .....	57
3.2.3.3. Effet de la température du milieu .....	57

3.2.4. Etude conjointe des variables de processus. Analyse factorielle .....	58
3.2.4.1. L'identification du domaine expérimental .....	58
3.2.4.2. Planification des expériences .....	59
3.2.4.3. Réalisation des travaux expérimentales .....	60
3.2.4.4. Construction de la matrice des effets .....	60
3.2.4.5. Analyse et interprétation des résultats .....	60
3.2.4.6. Optimisation.....	60
3.3. Résultats et Discussion .....	60
3.3.1. Etude des principales variables du procédé de manière indépendante .....	60
3.3.1.1. Effet de pH de la solution .....	60
3.3.1.2. Effet de la masse de l'adsorbant .....	62
3.3.1.3. Effet de la température.....	65
3.3.2. Etude conjointe des variables de processus. Analyse factoriel.....	69
3.3.2.1. Construction de plan factoriel complet.....	69
3.3.2.2. Test de Student's.....	70
3.3.2.3. Optimisation.....	74

## ***Chapitre 4: Etude des équilibres d'adsorption en discontinu***

4.1. Introduction.....	75
4.2. Matériels et méthodes .....	81
4.2.1. Etude de l'équilibre d'adsorption .....	81
4.2.2. Étude de la cinétique d'adsorption.....	82
4.3. Résultats et discussion .....	82
4.3.1. Etude de l'équilibre d'adsorption .....	82
4.3.1.1. Cas de la bentonite purifiée et ses composites.....	82
4.3.1.2. Cas de la bentonite activée organophile et ses composites.....	85
4.3.1.3. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	86
-Isotherme de Langmuir.....	87
-Isotherme de Freundlich .....	90
-Isotherme de Dubinin-Radushkevich .....	93
-Isotherme de Temkin.....	97

-Isotherme de Redlich-Peterson.....	99
-Isotherme de Sips .....	102
-Isotherme de Toth.....	103
4.3.2. Étude de la cinétique d'adsorption.....	106
4.3.2.1. Cas de la bentonite purifiée et ses composites.....	106
4.3.2.2. Cas de la bentonite activée organophile et ses composites.....	109
4.3.2.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	111
-Modèle du pseudo-premier ordre .....	111
-Modèle de pseudo-second ordre .....	113
-Modèle de pseudo-n ordre .....	116
-Modèle d'Elovich .....	118
-Modèle de la diffusion intraparticulaire .....	120
-Modèle de la diffusion double exponentielle .....	123
4.4. Conclusion .....	126

## ***Chapitre 5: Etude du processus d'adsorption en réacteur continu***

5.1. Introduction.....	128
5.2. Matériels et méthodes .....	130
5.2.1. Etude de la courbe de percée .....	130
5.2.2. Analyse des données de la colonne à lit fixe .....	130
5.2.3. Influence des variables opératoires.....	132
5.2.3.1. L'effet de la concentration initiale du colorant.....	132
5.2.3.2. L'effet du débit d'alimentation.....	133
5.2.3.3. L'effet de la hauteur du lit .....	133
5.3. Résultats et discussion .....	133
5.3.1. Présentation de la courbe de percée de l'adsorption du BM sur les billes sèches BentP/AS 1/1 .....	133
Modèle de Thomas.....	134
Modèle de Yoon et Nelson .....	135
5.3.2. Influence des variables opératoires.....	138
5.3.2.1. Effet de la concentration initiale de BM.....	138
5.3.2.2. L'effet du débit d'alimentation en solution BM .....	139

5.2.3.3. L'effet de la hauteur du lit .....	139
5.4. Conclusion .....	141
<b><i>Conclusion générale et perspectives</i></b> .....	142
<b><i>Références bibliographiques</i></b>	

# **Liste des figures**

# Liste des figures

- Figure 1.1.** Exemple de groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones.
- Figure 1.2.** Présentation d'un procédé d'ennoblissement textile.
- Figure 1.3.** Présentation de la structure de la couche tétraédrique des phyllosilicates.
- Figure 1.4.** Présentation de la structure de la couche octaédrique des phyllosilicates.
- Figure 1.5.** Présentation de la structure of 2:1 phyllosilicate.
- Figure 1.6.** Conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets selon Lagaly.
- Figure 1.7.** Fabrication d'alginate de sodium à partir d'algues.
- Figure 1.8.** Structure et composition de l'alginate : (a) monomères d'acides uroniques, (b) conformation des chaînes et (c) distribution des blocs
- Figure 2.1.** Photographie de la bentonite brute dans sa forme originale (à gauche) et après avoir été tamisée (à droite).
- Figure 2.2.** Photographies des billes humides d'alginate de sodium (à gauche), des billes humides de l'argile-alginate de sodium (au centre) et des billes sèches de l'argile-alginate de sodium (à droite).
- Figure 2.3.** Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K pour la BentP, la BentA et la BentAO.
- Figure 2.4.** Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K pour BentP/AS 1/1, 2/1 et 3/1.
- Figure 2.5.** Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K pour BentAO/AS 1/1, 2/1 et 3/1.
- Figure 2.6.** Clichés de microscopie électronique à balayage : a1) et a2) argile purifiée à 50 kx et 100 kx de résolution respectivement, b1) et b2) argile activée organophile à 50 kx et 100 kx de résolution respectivement, c1) et c3) bille d'alginate de sodium à 4kx et 100 kx de résolution respectivement.

- Figure 2.7.** Clichés de microscopie électronique à balayage : a1), a2) et a3) BentP/AS 1/1 à 600x, 4000x et 100 kx respectivement ; b1), b2) et b3) BentP/ AS 2/1 à 600x, 4000x et 100 kx respectivement ; c1), c2) et c3) BentP/AS 3/1 à 600x, 4000x et 100 kx respectivement.
- Figure 2.8.** Clichés de microscopie électronique à balayage : a1), a2) et a3) BentAO/AS 1/1 à 600x, 4000x et 100kx respectivement ; b1), b2) et b3) BentAO/AS 2/1 à 600x, 4000x et 100kx respectivement ; c1), c2) et c3) BentAO/AS 3/1 à 600x, 4000x et 100kx respectivement.
- Figure 2.9.** Points isoélectrique de quelques adsorbants.
- Figure 2.10.** Analyse thermogravimétrique de la BentP ; BentA ; BentO et BentAO.
- Figure 2.11.** Analyse thermogravimétrique de la BentP; BentP/AS 1/1; BentP/AS 2/1; BentP/AS 3/1 et AS.
- Figure 2.12.** Analyse thermogravimétrique de la BentAO; BentAO/AS 1/1; BentAO/AS 2/1; BentAO/AS 3/1 et AS.
- Figure 2.13.** Spectre infrarouge de la bentonite purifiée et de la bentonite activée.
- Figure 2.14.** Spectre infrarouge des bentonites organophiles.
- Figure 2.15.** Spectres infrarouge des billes d'alginate AS et les billes mixtes alginate-argile BentP/AS 2/1.
- Figure 2.16.** Spectres IRTF de l'alginate AS et du composite argile-alginate BentAO/AS 3/1.
- Figure 2.17.** Spectres de diffraction des rayons X de BentN; BentP ; BentA ; BentO et BentAO.
- Figure 2.18.** Spectres de diffraction des rayons X de BentAO; BentAO/AS 1/1; BentAO/AS 2/1; BentAO/AS 3/1 et AS.
- Figure 2.19.** Spectres de diffraction des rayons X de BentP; BentP/AS 1/1 ; BentP/AS 2/1; BentP/AS 3/1 et AS.
- Figure 3.1.** Le nombre total d'expériences menées en fonction du domaine expérimental.
- Figure 3.2.** Effet du pH de la solution sur l'adsorption du BM et du MO sur les différents

matériaux préparés.

- Figure 3.3.** Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du BM et du MO sur les différents matériaux préparés.
- Figure 3.4.** Effet de la température du milieu sur l'adsorption du BM et du MO sur les différents matériaux préparés.
- Figure 3.5.** Tracé de la relation de Van't Hoff pour l'adsorption du BM et du MO sur les différents matériaux préparés.
- Figure 3.6.** Effet Pareto sur l'élimination du BM (à gauche) et du MO (à droite) sur BentP/AS 3/1.
- Figure 3.7.** Diagramme des effets principaux sur le pourcentage d'élimination du BM (à gauche) et du MO (à droite) sur BentP/AS 3/1.
- Figure 3.8.** Diagramme des interactions des paramètres sur le pourcentage d'élimination du BM (à gauche) et du MO (à droite) sur BentP/AS 3/1.
- Figure 3.9.** Diagramme d'optimisation des paramètres sur l'élimination du BM (à gauche) et le MO (à droite) sur BentP/AS 3/1.
- Figure 4.1.** Schéma des différentes étapes qui interviennent dans le processus d'adsorption : 1. Transfert de la matière extérieure, 2. Agitation, 3. Diffusion dans les pores, 4. Diffusion superficielle, 5. Adsorption.
- Figure 4.2.a.** Isothermes d'adsorption du BM sur la bentonite purifiée et ses composites.
- Figure 4.2.b.** Isothermes d'adsorption du méthyle orange sur la bentonite purifiée et ses composites (billes sèches).
- Figure 4.3.a.** Isothermes d'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite activée organophile et ses composites.
- Figure 4.3.b.** Isothermes d'adsorption du méthyle orange sur la bentonite activée organophile et ses composites.
- Figure 4.4.a.** Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite purifiée et ses composites.

- Figure 4.4.b.** Cinétique d'adsorption du méthyle orange sur la bentonite purifiée et ses composites.
- Figure 4.5.a.** Cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite activée organophile et ses composites.
- Figure 4.5.b.** Cinétique d'adsorption du méthyle orange sur la bentonite activée organophile et ses composites.
- Figure 4.6.** Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption par la diffusion intraparticulaire pour les différents matériaux.
- Figure 5.1.** Courbe de rupture, relation entre les concentrations à l'entrée et à la sortie de la colonne en fonction du temps.
- Figure 5.2.** Montage utilisé dans l'adsorption dynamique en lit fixe.
- Figure 5.3.** Représentation de la courbe de percée de concentration 200 mg/L de BM sur BentP/AS 1/1.
- Figure 5.4.** Représentation de la régression linéaire et non linéaire du modèle du Thomas et Yoon-Nelson pour l'adsorption de BM sur la BentP/AS 1/1.
- Figure 5.5.** Influence de la concentration sur la courbe de percée de l'adsorption du BM sur BentP/AS 1/1.
- Figure 5.6.** Influence du débit sur la courbe de percée de l'adsorption du BM sur BentP/AS 1/1.
- Figure 5.7.** Influence de la hauteur de lit sur la courbe de percée de l'adsorption du BM sur BentP/AS 1/1.

# ***Liste des tableaux***

# Liste des tableaux

- Tableau 2.1.** Analyse chimique de la bentonite utilisée (% en poids).
- Tableau 2.2.** Les échantillons préparés et leurs dénominations.
- Tableau 2.3.** Caractéristiques des colorants utilisés comme modèles de polluant organique.
- Tableau 2.4.** Paramètres texturaux des adsorbants : surface spécifique, volume total des pores et diamètre moyen.
- Tableau 2.5.** Les points isoélectriques des quelques matériaux étudiés.
- Tableau 3.1.** Facteurs et domaine expérimental utilisé dans la conception d'expériences.
- Tableau 3.2.** Effet de la masse sur les pourcentages d'élimination du bleu de méthylène sur les adsorbants.
- Tableau 3.3.** Effet de la masse sur les pourcentages d'élimination du méthyl orange sur les adsorbants.
- Tableau 3.4.** Les paramètres thermodynamiques  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$  relatifs à l'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants.
- Tableau 3.5.** Les paramètres thermodynamiques  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$  relatifs à l'adsorption du méthyl orange sur les adsorbants.
- Tableau 3.6.** Matrice du plan expérimental de l'adsorption du BM et du MO sur BentP/AS 3/1.
- Tableau 3.7.** Résultats de paramètres statistiques du modèle pour le BM et le MO.
- Tableau 4.1.** Principaux modèles d'isothermes utilisés dans la littérature.
- Tableau 4.2.** Principaux modèles de cinétique d'adsorption utilisés dans la littérature.
- Tableau 4.3.** Capacités d'adsorption expérimentales des isothermes du BM et du MO sur la bentonite purifiée et ses composites.
- Tableau 4.4.** Quantités adsorbées expérimentales du BM et du MO sur la bentonite activée organophile et ses composites.

- Tableau 4.5.** Paramètres de l'ajustement des résultats expérimentaux à l'isotherme de Langmuir pour la bentonite purifiée et ses composites.
- Tableau 4.6.** Paramètres de l'ajustement des résultats expérimentaux à l'isotherme de Langmuir pour la bentonite activée organophile et ses composites.
- Tableau 4.7.** Paramètres de l'isotherme de Freundlich pour la bentonite purifiée et ses composites.
- Tableau 4.8.** Paramètres de l'isotherme de Freundlich pour la bentonite activée organophile et ses composites.
- Tableau 4.9.** Paramètres de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich pour la bentonite purifiée et ses composites.
- Tableau 4.10.** Paramètres de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich pour la bentonite activée organophile et ses composites.
- Tableau 4.11.** Paramètres de l'isotherme de Temkin pour la bentonite purifiée et ses composites.
- Tableau 4.12.** Paramètres de l'isotherme de Temkin pour la bentonite activée organophile et ses composites.
- Tableau 4.13.** Paramètres de l'isotherme de Redlich-Peterson pour la bentonite purifiée et ses composites utilisant une régression non linéaire.
- Tableau 4.14.** Paramètres de l'isotherme de Redlich-Peterson pour la bentonite activée organophile et ses composites utilisant une régression non linéaire.
- Tableau 4.15.** Paramètres de l'isotherme de Sips pour la bentonite purifiée et ses composites utilisant une régression non linéaire.
- Tableau 4.16.** Paramètres de l'isotherme de Sips pour la bentonite activée organophile et ses composites utilisant une régression non linéaire.
- Tableau 4.17.** Paramètres de l'isotherme de Toth pour la bentonite purifiée et les composites utilisant une régression non linéaire.
- Tableau 4.18.** Paramètres de l'isotherme de Toth pour la bentonite activée organophile et leurs composites utilisant une régression non linéaire.
- Tableau 4.19.** Quantités expérimentales et le temps d'équilibre : cinétique d'adsorption du

BM et du MO sur les matériaux préparés.

- Tableau 4.20.** Quantité expérimentale et temps d'équilibre d'adsorption de 50 mg/L de BM et de MO sur les matériaux préparés.
- Tableau 4.21.** Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption du BM et du MO pour la bentonite purifiée et ses composites : paramètres du modèle du pseudo-premier ordre.
- Tableau 4.22.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour la bentonite activée organophile et ses composites.
- Tableau 4.23.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique de pseudo-second ordre pour la bentonite purifiée et ses composites.
- Tableau 4.24.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique de pseudo-second ordre pour la bentonite activée organophile et ses composites.
- Tableau 4.25.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique de pseudo-n ordre pour la bentonite purifiée et ses composites : régression non linéaire.
- Tableau 4.26.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique de pseudo-n ordre pour la bentonite activée organophile et ses composites.
- Tableau 4.27.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique d'Elovitch pour la bentonite purifiée et ses composites.
- Tableau 4.28.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique d'Elovitch pour la bentonite activée organophile et ses composites.
- Tableau 4.29.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique de diffusion intraparticule pour la bentonite purifiée et ses composites.
- Tableau 4.30.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique de diffusion intraparticule pour la bentonite activée organophile et ses composites.
- Tableau 4.31.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique de diffusion double exponentielle pour la bentonite purifiée et ses composites.

- Tableau 4.32.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique de diffusion double exponentielle pour la bentonite activée organophile et ses composites.
- Tableau 4.33.** Capacités d'adsorption expérimentales des isothermes d'adsorption du BM.
- Tableau 4.34.** Capacités d'adsorption expérimentales des isothermes d'adsorption du MO.
- Tableau 5.1.** Paramètres opérationnels de la colonne à lit fixe pour une concentration de BM de 200 mg/L.
- Tableau 5.2.** Valeurs des paramètres de modèle de Thomas et de Yoon-Nelson.
- Tableau 5.3.** Les paramètres opérationnels de la colonne à lit fixe pour différentes variables pour un temps de 400 min.

***Résumé du travail de***  
***thèse***

## **Résumé du travail de thèse**

Le progrès scientifique et technologique de la révolution industrielle a augmenté l'utilisation de matière première d'origine organique et inorganique. Ceci a provoqué une forte augmentation de la consommation et par conséquent une augmentation de rejets qui contribuent de manière négative à notre environnement en le dégradant. La pollution générée par ces rejets est de plus en plus alarmante et de plus en plus grave.

Les activités des entreprises de textile et de tannerie en Algérie comme TEXALG, UNIVERSEL COLOR, COTITEX, LARC, CHIMIPAC, etc. génèrent une pollution importante. Les effluents des eaux résiduaires sont très chargés en colorants synthétiques. L'utilisation excessive et abusive pour améliorer la teinture, donne une forte coloration et une haute toxicité des eaux. Ces effluents nécessitent donc un traitement préalable permettant une diminution de la charge polluante avant d'être déversée dans le milieu naturel. Ainsi, les gouvernements ont mis en place des restrictions environnementales en ce qui concerne la qualité des eaux usées, ce qui oblige les industries à éliminer les produits toxiques de leurs effluents avant leur déchargement.

Les procédés classiques pour l'élimination des colorants des eaux usées présentent souvent une efficacité insuffisante et/ou des coûts prohibitifs. L'adsorption apparaît comme une alternative faisable et économique et/ou en complément avec des avantages significatifs par rapport aux méthodes classiques, spécialement du point de vue économique et environnemental. Cependant, bien qu'elle ait été largement étudiée au cours des dernières années par différents auteurs, son application industrielle et sa commercialisation restent limitées. L'un des principaux problèmes dans l'adsorption est le choix d'un matériau ayant un faible coût et une grande capacité d'adsorption pas seulement pour un ou deux polluants mais pour une grande variété comme les charbons actifs qui restent extrêmement chers. D'après les études publiées récemment, il a été montré que les minéraux argileux peuvent bien répondre à ces besoins.

Les travaux dans le domaine de l'élimination des colorants ont été faits au LGPC (Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques). Ont été d'abord préparés et étudiés des adsorbants issus de la biomasse, des adsorbants à base d'argiles cationiques et des adsorbants à base d'argiles anioniques et mis en œuvre dans l'élimination de colorants (Benhouria et al., 2015 ; Tiar et al., 2015 ; Chebli et al., 2016 ; Gomri et al., 2016 ; Djebri et al., 2016).

Au cours de la mise en œuvre d'adsorbants à base d'argiles naturelles ou modifiées, des difficultés de séparation vis-à-vis de l'eau traitée se posent. L'encapsulation de ces

matériaux au sein de structures de polymères permet de régler ce problème et rendre l'adsorption plus facile et plus efficace. Elle permet aussi une régénération facile des matériaux, ce qui permettra de les utiliser plus ou moins efficacement plusieurs fois et ainsi rendre le processus moins coûteux. La préparation de tels adsorbants, composites argile/biopolymère afin d'obtenir des billes d'adsorbant, a commencé à voir le jour au Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques dans l'étude de l'adsorption de colorants sur un nanocomposite charbon actif-argile/alginat de calcium (Benhouria et al., 2015).

Cette thèse de Doctorat se fait dans la continuité des travaux qui ont été entrepris au LGPC, elle propose la préparation d'adsorbants, comme les précédents, de haute efficacité, peu coûteux et faciles dans leur utilisation dans le procédé d'adsorption. La préparation de ces adsorbants se base sur la purification et la modification de la bentonite algérienne. Après sa modification par voie chimique, le matériau est encapsulé dans de l'alginat de sodium afin de le rendre plus efficace vis-à-vis de certains polluants cationiques et surtout le rendre plus approprié au processus industriel d'adsorption. L'encapsulation permet d'obtenir des billes de diamètres contrôlés et donc permet plus de contrôle sur l'adsorption et sur son efficacité par rapport à la taille des particules qui sont les billes. De plus la séparation adsorbant/adsorbat est beaucoup plus simple et donne à l'adsorbat (eau à traiter) une meilleure apparence sans passer par d'autres procédés comme la filtration par exemple. Cette étape évitée permet de réduire d'avantage le coût du processus.

L'utilisation des argiles (la bentonite algérienne) est un bon choix de matériau précurseur. Les excellentes propriétés de surface externe et interne, la grande capacité d'échange cationique, la possibilité de leur modification et/ou de leur fonctionnalisation par voie chimique ou physique, font que les argiles qui sont une ressource inépuisable de matière première, peu coûteuse, naturelle, écologique, peuvent être demain l'adsorbant le plus convoité dans l'industrie de l'adsorption. Ses différentes modifications permettent une augmentation significative de sa capacité d'adsorption vis-à-vis de tous les polluants ou micropolluants organiques et inorganiques, ce qui pourrait impliquer une augmentation de la valeur ajoutée économique à ce matériau et une amélioration de l'efficacité de l'adsorption. De plus, l'encapsulation des argiles par des biopolymères contribue dans beaucoup de cas à l'amélioration de leur capacité d'adsorption, à l'amélioration de la séparation adsorbant/adsorbat et aussi facilite la régénération de l'adsorbant. Il peut donc être utilisé plusieurs fois et contribue ainsi à la réduction du coût du procédé.

L'objectif principal de cette thèse est la préparation de billes d'adsorbants composites à base d'argile purifiée, activée organophile et encapsulées dans de l'alginat de sodium pour

leur application dans l'élimination de colorants du milieu aqueux. Le choix de l'encapsulation par le biopolymère alginate de sodium est motivé par sa disponibilité, son coût, sa faible viscosité qui permet une grande facilité aussi bien dans la préparation des billes que sur le contrôle de leur taille. Le bleu de méthylène, colorant cationique et le méthyle orange, colorant anionique sont les deux molécules modèles qui sont étudiées dans les tests d'adsorption. Le choix de ces deux molécules est motivé par la représentativité de la majeure partie des colorants (cationiques et anioniques). N'oublions pas que les eaux usées sont chargées d'une grande variété de colorants et il serait judicieux et intéressant de trouver un adsorbant capable de les éliminer efficacement tous à la fois.

En premier lieu, les adsorbants bentonite purifiée (BentP), bentonite activée à l'acide sulfurique (BentA), bentonite activée organophile (BentAO) et enfin la bentonite purifiée ou activée organophile encapsulée dans de l'alginate de sodium à différents rapports bentonite/alginate de sodium notées BentP/AS 1/1, BentP/AS 2/1, BentP/AS 3/1 et BentAO/AS 1/1, BentAO/AS 2/1, BentAO/AS 3/1 ont été préparées, puis caractérisées de manière à mieux les identifier et expliquer les processus d'adsorption envisagés.

La description couvre tous les changements avant et après traitements, des propriétés chimiques, physiques et texturales, car tous les changements sont liés à la capacité d'adsorption des solides. La caractérisation des échantillons a été réalisée pour la détermination de la surface spécifique, la distribution de la taille des pores, la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse infrarouge (IRTF) et la perte de masse (ATG). Une comparaison des résultats des matériaux précurseurs et des matériaux traités permet d'étudier l'effet de chaque traitement sur la façon dont il augmente leur capacité d'adsorption.

Les processus d'adsorption du bleu de méthylène (BM) et du méthyle orange (MO) ont été étudiés dans un système d'adsorption discontinu « batch » en tenant compte de l'effet du traitement des matériaux et de certains paramètres qui ont beaucoup d'influence sur le procédé comme le pH, la masse et la température. Ensuite, un plan factoriel a été appliqué pour élucider l'influence des variables opérationnelles, pH de la solution, masse de l'adsorbant et la température du milieu sur les processus d'adsorption du BM et du MO sur la BentP/AS 3/1, et de déterminer les facteurs qui ont des effets importants sur le procédé adsorbant/adsorbat. Les résultats permettent l'obtention d'un modèle mathématique qui représente les deux processus avec les meilleures conditions de travail.

Par la suite, l'étude des isothermes a été réalisée pour tous les adsorbants. Les résultats ont été étudiés en appliquant sept modèles d'isothermes d'équilibre qui sont : les modèles à

deux paramètres de Langmuir et de Freundlich, les modèles à trois paramètres de Dubinin-Radushkevich, de Temkin, de Redlich-Peterson, de Sips et de Toth. De plus, le maximum de la capacité d'adsorption de chaque adsorbant a été obtenu et comparé à la valeur de la bentonite de base.

Dans un deuxième temps, la cinétique d'adsorption des deux polluants sur les différents adsorbants a été analysée par six modèles différents : le modèle de pseudo-premier, pseudo-second et pseudo-n-ordre ; le modèle d'Elovich, le modèle de la diffusion dans le solide et le modèle de double exponentiels. Les données cinétiques obtenues ont été décrites avec succès avec le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de double exponentiels pour tous les adsorbants. Il a été observé que dans tous les cas les résultats étaient liés aux changements physiques et chimiques causés par les traitements.

Par la suite, nous avons choisi d'étudier l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite purifiée et encapsulée dans de l'alginate de sodium dans une colonne à lit fixe. Les paramètres appropriés à l'adsorbant ont été obtenus.

Les résultats de cette thèse mettent en évidence la viabilité de la modification chimique et l'encapsulation avec l'alginate de la bentonite étudiée dans l'élimination de polluants cationiques comme le bleu de méthylène et anioniques comme le méthyle orange des eaux usées.

# **Chapitre 1**

## ***Introduction***

## **Chapitre 1 : Introduction**

### **1.1. Antécédents**

L'avancement de la science et de l'industrialisation ont été à la fois bénéfiques et problématiques pour l'environnement et pour les populations humaines. La forte augmentation de la consommation de matières premières dans les procédés industriels ainsi que l'application de processus plus complexes et, surtout, l'utilisation de source d'énergie telle que le pétrole, l'utilisation sans limite de produits fertilisants, d'engrais, de pesticides ont augmenté et diversifié dans une mesure inconnue les impacts environnementaux. Cette introduction soudaine des composants les plus toxiques dans l'environnement naturel a fait que la capacité d'auto-nettoyage des différents milieux récepteurs est dépassée entraînant ainsi l'accumulation de polluants et de produits indésirables dans les écosystèmes. Cependant, il a fallu attendre la deuxième moitié du XXe siècle pour que l'homme commence à prêter attention à certains problèmes liés à la pollution de l'environnement, à la contamination de l'eau, à l'apparition de maladies jusque-là inconnues de l'homme. Grâce aux avancés technologiques et à l'évolution de la science médicale, l'homme a commencé à comprendre davantage les effets de la perturbation des écosystèmes. Le fait de n'avoir pas donné assez d'importance à la liaison entre la vie de l'homme et ce qu'il invente, à ce qu'il produit depuis le début des différentes révolutions industrielles, ceci a entraîné des problèmes graves de santé publique à travers l'histoire surtout ceux liés à l'eau potable. Les problèmes d'eau comprennent (i) l'épuisement des eaux souterraines, (ii) la demande en eau propre pour soutenir les populations humaines, les industries et les organismes vivants (Famiglietti, 2014), mais les plus importants sont ceux liés à la contamination des ressources en eau douce (rivières, lacs, puits et étangs) (Fane et al., 2016). En effet, les effluents d'origine industrielle, agricole et domestique souvent chargés de polluants peu ou non biodégradables sont directement déversés dans les milieux récepteurs. Leur impact sur l'homme, la faune et la flore est très néfaste.

### **1.2. Problématique des colorants**

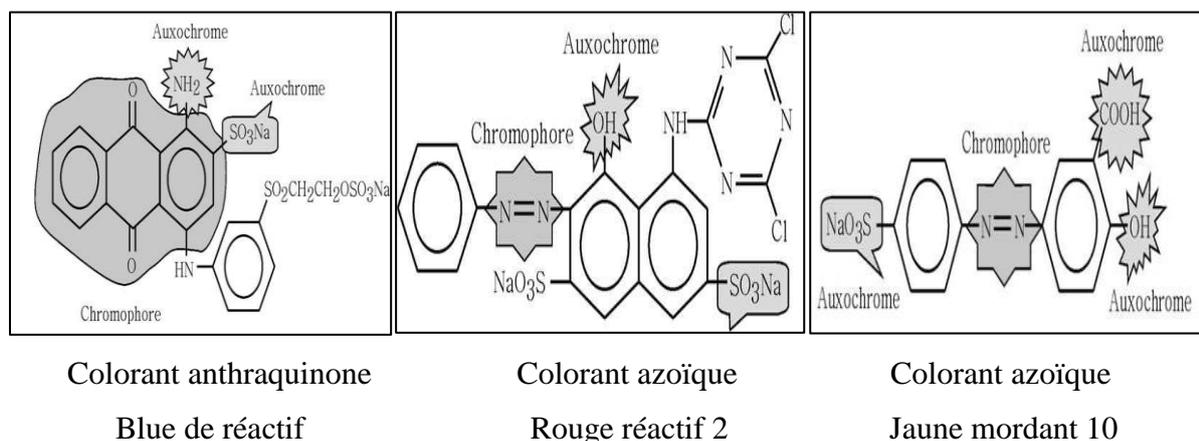
#### **1.2.1. Définition d'un colorant**

Nous vivons dans un monde où tout est coloré : nos vêtements, nos aliments, nos produits cosmétiques, nos produits pharmaceutiques, nos maisons, etc.

On appelle colorant toute substance colorée ou non qui, mise en contact de façon appropriée avec un support (matière textile par exemple) se fixe ou se dissout dans ce dernier de façon durable, en lui conférant une nouvelle propriété qui est la couleur.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, la molécule colorante étant le chromogène (**Figure 1.1**). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur est intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes auxochromes (**Figure 1.1**).

Le chromophore désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles. L'œil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées. Exemple : noyau benzénique. Remarque : il faut en général 6 à 8 doublets conjugués dans une molécule pour que celle-ci absorbe dans le visible.



**Figure 1.1.** Exemple de groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones (Ben Mansour et al., 2009).

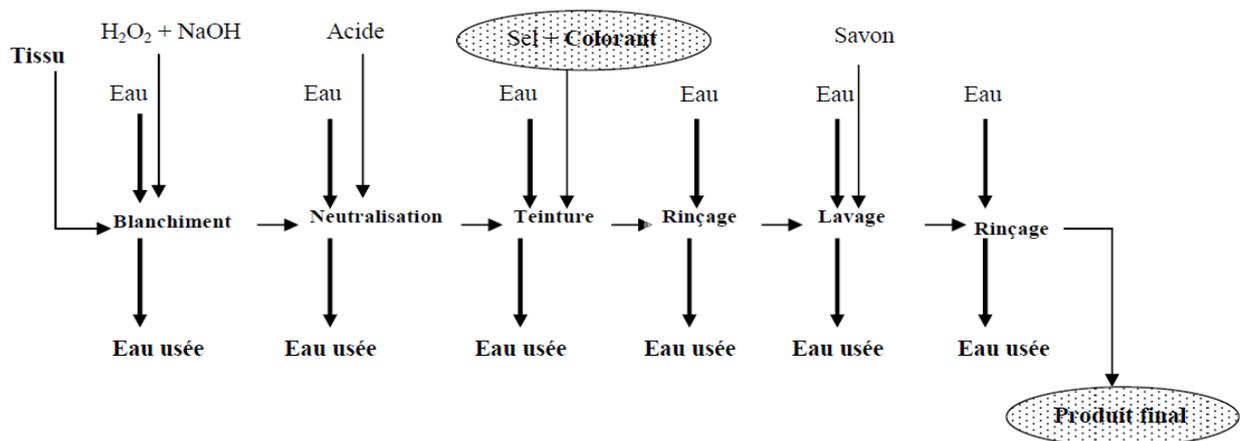
L'auxochrome est la partie qui a la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption. De plus, il

permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur le support, peut améliorer la solubilité du colorant et peut être appliqué en milieu aqueux. Les types d'auxochromes sont :

- bathochrome, s'il s'agit d'une augmentation de la longueur d'onde.
- hypsochrome, s'il s'agit d'une diminution de la longueur d'onde.
- hyperchrome, s'il s'agit d'une augmentation de l'intensité absorbée.
- hypochrome, s'il s'agit d'une diminution de l'intensité absorbée.

La production mondiale des colorants de synthèse est évaluée à 800 000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/ans, est rejetée lors des étapes de fabrication et coloration des tissus (Ben Mansour et al., 2009). Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé de tout être vivant car la plupart des colorants azoïques sont cancérogènes. La **figure 1.2** présente un exemple d'un procédé d'ennoblissement textile (Hao et al., 2000). On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique.

La diversité structurale des colorants de synthèse dérive à la fois de la diversité des groupements chromophoriques qui les composent (groupements azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine) et de la diversité de la technologie d'application (coloration réactive, directe, disperse et de cuve).



**Figure 1.2.** Présentation d'un procédé d'ennoblissement textile (Hao et al., 2000).

En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles

sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine (Seyewetz et Sisley, 1896) ; d'autres les regroupent d'après la diversité des technologies d'application : colorants anioniques (acides directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) (Venkataraman, 1901).

- **Les colorants acides ou anioniques** : très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.
  
- **Les colorants basiques ou cationiques** : c'est la classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes

### **1.3. Contamination et toxicité par les colorants**

Actuellement l'eau n'est plus considérée comme une ressource gratuite. Aujourd'hui, les individus paient pour avoir de l'eau propre. Les polluants sont directement déversés dans les rivières ou les océans. Ils ont un effet direct ou indirect sur la santé humaine (Lin et al., 2011). Parmi les polluants, il a été accordé un intérêt particulier aux métaux lourds après l'apparition de certaines maladies graves après la révolution industrielle, aux pesticides et aujourd'hui aux colorants. Les colorants ont été pendant très longtemps utilisés sans modération dans tous les domaines, même dans l'alimentaire. Pendant longtemps leur impact néfaste sur l'homme n'a jamais été prouvé. Mais avec le progrès des recherches et de la science, il a été montré que les colorants sont pour la plupart très toxiques et parfois mortels pour tout être vivant.

L'industrie du textile nécessite donc à l'heure actuelle plus de réflexion et d'attention. Elle libère un pourcentage très élevé de contaminants organiques et plus particulièrement des colorants. La présence de matière colorante dans le milieu aqueux affecte la longévité des corps vivants car la dispersion des colorants dans le milieu aquatique réduit la qualité de pénétration de la lumière dans l'eau affectant ainsi l'activité photosynthétique des organismes vivants (Hamdaoui, 2006). Les colorants ont une structure complexe et ne sont donc pas facilement dissociables ou biodégradables. Dans les cours d'eau naturels, les molécules de colorant liées à des ions métalliques forment des chélates produisant ainsi une microtoxicité permanente qui affecte la vie aquatique en limitant la croissance des poissons. Il a été montré que les colorants étaient cancérigènes, tératogènes et mutagènes. Chez les organismes vivants et en particulier chez les êtres humains, ils peuvent modifier les fonctions de certains organes comme le foie, les reins, le cerveau, le système reproducteur et le système nerveux central (Ajjji et Ali, 2007). Par conséquent, l'élimination des molécules de colorant du milieu aqueux devient à nos jours une des grandes priorités de la santé humaine pour atteindre une durée de vie meilleure et un environnement durable (Djebri, 2016).

#### **1.4. Méthodes de traitement des eaux chargées de colorants**

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques comme nous l'avons déjà mentionné et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus souvent en deuxième étape dans les industries textiles d'après certains chercheurs (Barclay et Buckley 2000 ; Kurbus et al., 2002) et se divisent en trois types : physique, chimique et biologique.

##### **1.4.1. Traitement par les méthodes physiques : filtration sur membrane**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au

diamètre des pores. Elle permet la séparation des polluants de l'eau et la génération d'un effluent aqueux purifié (Bódalo et al., 2005). Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue (Taylor et Jacobs, 1996). L'application de la technologie des membranes dans le traitement des eaux contaminées ont une grande complexité. Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel (Zawlotzki-Guivarch, 2004). Outre le coût élevé de ces installations, les membranes ne sont pas capables de résister à certains types de produits chimiques et à certaines valeurs de pH et sont détériorées spécialement par la présence de micro-organismes (Arimini et al., 2016). En outre, le compactage, la mise à l'échelle de traitement pour différents débits, le faible taux de durée de vie et leur application aux seuls débits d'alimentation avec de faibles concentrations en polluants sont quelques-uns des problèmes rencontrés par ces installations. En outre, la consommation d'énergie augmente avec l'augmentation des concentrations de polluants et nécessite une main-d'œuvre qui doit être hautement qualifiée et donc coûteuse.

#### **1.4.2. Traitement par les méthodes physico-chimiques : coagulation–floculation**

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun (sulfate d'aluminium et de potassium) donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques (Barclay et Buckley, 2000 ; Yeddou, 2005). Par ailleurs, la coagulation-floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé et leur régénération ou réutilisation reste la seule issue et demande des investissements supplémentaires.

#### **1.4.3. Traitement par les méthodes chimiques**

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant les procédés biologiques, au traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux

méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique (Neyens et al., 2003).

Les deux réactifs les plus souvent utilisés pour ce type de traitement sont H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établis. Mais l'oxydation seule par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al., 1998 ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium mais même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation.

#### **1.4.4. Traitement par les méthodes biologiques**

Par épuration biologique des eaux on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se divisent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

##### ***a) Traitement aérobie***

Les polluants sont décomposés dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur. Une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

##### ***b) Traitement anaérobie***

À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matières organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé. La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines. Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause

de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire. [Venceslau et al., 1994](#) ont estimé à seulement 10-20 % la réduction de la coloration par les procédés biologiques.

## **1.5. Elimination des colorants par adsorption**

### **1.5.1. Processus d'adsorption**

Le processus d'adsorption nécessite une phase solide appelée adsorbant et une phase liquide ou gaz appelée adsorbat dans laquelle sont dissoutes les matières à éliminer. En raison de l'affinité élevée de l'adsorbant pour les espèces adsorbées, celles-ci sont attirées par la matière solide et liées par des mécanismes différents. Ce processus se poursuit jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse entre l'adsorbat et l'adsorbant fixé sur le solide. L'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbat détermine la répartition entre les phases solide et liquide. Les interactions entre adsorbant et adsorbat sont le plus souvent de natures électrostatiques, donc faibles et réversibles. On parle alors de physisorption par opposition à la chimisorption, phénomène généralement irréversible où l'adsorbat se fixe par liaison covalente à l'adsorbant.

La fixation de l'adsorbat sur l'adsorbant est régie par trois phénomènes physico-chimiques: l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant et l'adsorbat qui exprime la limite du procédé d'adsorption, la cinétique d'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer ces phénomènes.

### **1.5.2. Les facteurs qui influent sur l'adsorption**

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière c.à.d. le solvant et les solutés, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont ([Bougdah, 2007](#)) :

- **La température**

Généralement, l'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement est favorisé à basse température.

- **La taille des particules de l'adsorbant**

Les études ont montré que la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi et donc sur sa surface spécifique qui va être développée avec la finesse des pores. L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille

des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de l'adsorbant. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé (Fernandez, 2002).

#### ■ La nature de l'adsorbat

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique à partir de solutions aqueuses augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

#### ■ L'orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface dépend des interactions entre la surface et les molécules en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine. L'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est de  $20.5 \text{ \AA}^2$  par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat sur  $114 \text{ \AA}^2$ .

#### ■ La surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids de l'adsorbant. Plus cette surface est élevée et plus elle présente des sites d'adsorption donc plus la capacité d'adsorption est élevée.

### 1.6. Les matériaux adsorbants

Le choix de l'adsorbant pour le traitement d'une eau usée avec des caractéristiques spécifiques de pollution chimique est basé sur la concentration et le type de polluants et micropolluants présents dans cette eau. Comme le volume de l'eau à purifier est généralement important, l'adsorbant à utiliser dans le procédé doit posséder une sélectivité élevée pour les

polluants. En outre, il devrait être non toxique, régénérable, facilement récupérable à partir de filtres ou sous forme de billes, relativement bon marché et disponible (Bhattacharya et Gupta, 2006). Il existe une très grande variété d'adsorbants comme les zéolites, les argiles, les charbons actifs, les alumines, la biomasse, les résidus alimentaires, etc.

Dans cette thèse, nous avons choisi d'utiliser comme adsorbants des argiles, plus particulièrement la bentonite algérienne naturelle et modifiée par activation chimique et échange cationique organophile et les nanocomposites argile/alginate. Dans la partie qui suit nous nous intéressons qu'à ce type de matériaux et donner une vue générale sur leurs caractéristiques.

### 1.6.1. Les minéraux argileux

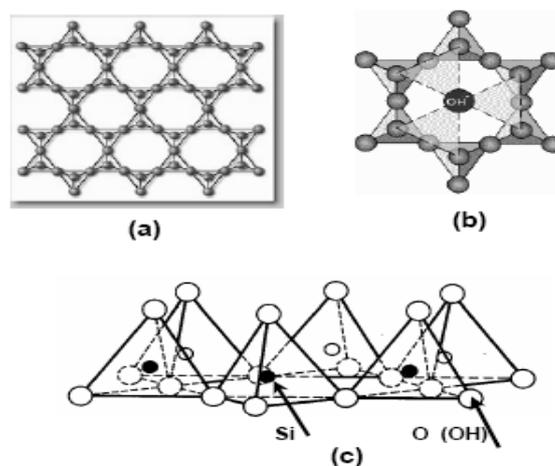
Le terme « argile » est dérivé du mot "Argilos" grec dont la racine « Argos » signifie blanc, se référant à sa couleur. Ainsi, le dictionnaire de l'Académie royale de la langue espagnole définit l'argile comme « terre finement divisée, constituée d'agrégats de silicates d'aluminium hydratés, qui provient de la décomposition des minerais d'aluminium, blanc à l'état pur et une coloration variable selon les impuretés qu'il contient (Rautureau et al., 2004).

Les minéraux argileux sont les constituants de base de matières brutes d'argile. Leur structure cristalline, avec quelques exceptions, se compose de feuillets (d'où le terme utilisé : feuillet de minéraux argileux ou phyllosilicates), disposés en couches structurales. Les couches individuelles sont composées de deux, trois ou quatre feuillets. Ces feuillets sont formés soit par des tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , abrégés en "T" tétraédrique (**Figure 1.3**), soit par octaèdres  $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ , appelés octaédriques "O" (**Figure 1.4**). Les intérieurs des tétraèdres et des octaèdres contiennent des petits cations métalliques, leurs sommets étant occupés par l'oxygène dont certains sont reliés aux protons (comme OH). Tous ces éléments de structure fondamentaux sont arrangés pour former un réseau hexagonal avec chaque feuillet (exemple : **Figure 1.5**. Structure de phyllosilicate 2 :1). Selon le nombre et le rapport des feuillets dans les unités structurales fondamentales, les substitutions de cations existantes dans les octaèdres et les tétraèdres ont provoqué la charge résultante des couches.

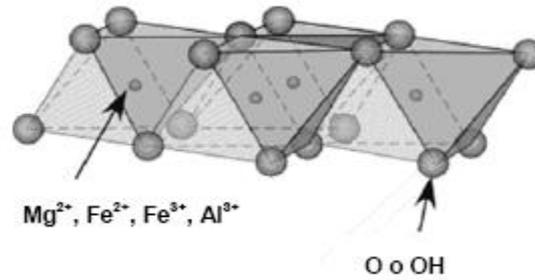
En général, les minéraux argileux cristallins sont classés en sept groupes, à savoir: (i) le groupe kaolinite et serpentine, typiquement phyllosilicates à deux feuillets, où le rapport T:O est de 1:1 et la charge de la couche à deux feuillets (cellule unitaire) est 0 e/uc; (ii) le groupe des micas, phyllosilicates à trois feuillets, où le rapport T:O est de 2:1 et la charge de la couche à trois couches (cellule unitaire) est  $\leq 2$  e/uc; (iii) le groupe de la vermiculite, les phyllosilicates à trois feuillets en expansion, où le rapport T:O est de 2:1 et la charge de la couche à trois

feuillelet (cellule unitaire) est de 1,2 à 1,8 e/uc; *(iv)* Le groupe des smectites, phyllosilicates à trois feuilletts fortement expansibles, où le rapport T:O est de 2:1 et la charge de la couche à trois feuilletts (cellule unitaire) est de 0,5 à 1,2 e/uc.; *(v)* le groupe des pyrophyllites et des talcs, des phyllosilicates à trois feuilletts non gonflants, où le rapport T:O est de 2:1 et la charge de la couche à trois couches est 0 e /uc; *(vi)* le groupe des chlorites, silicates à quatre feuilletts, où le rapport T:O:O est 2:1:1 et la charge de la couche à quatre feuilletts est de 1,1 à 3,3 e/uc; *(vii)* le groupe palygorskite et sépiolite avec la structure couche-fibreuse. Les couches de silicate ont tendance à s'organiser pour former des piles avec un intervalle régulier de van der Waals entre elles, appelé « interfoliaire ».

Les substitutions ioniques dans la structure sont contrôlées par la chimie de l'environnement et la cinétique des réactions se produisant au cours de la formation et le développement des minéraux argileux. La négativité électrostatique des structures de couches est compensée naturellement par des cations adsorbés dans l'espace interfoliaire. Les cations échangeables les plus courants dans les espaces interfoliaires sont  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $H^+$ . Un traitement industriel relativement simple permet l'échange de l'un de ces cations par un cation souhaitable. Le plus exigeant énergiquement est l'élimination des ions des feuilletts octaédriques ou même tétraédriques et la préparation du matériau avec une nouvelle microstructure et un plus grand volume de pores. D'autre part, l'espacement basal est influencé par la structure cristalline du silicate. La substitution isomorphe dans les couches de silicate est responsable de la présence de cations échangeables dans la région interlamellaire (Bailey, 1980 ; Konta, 1995).

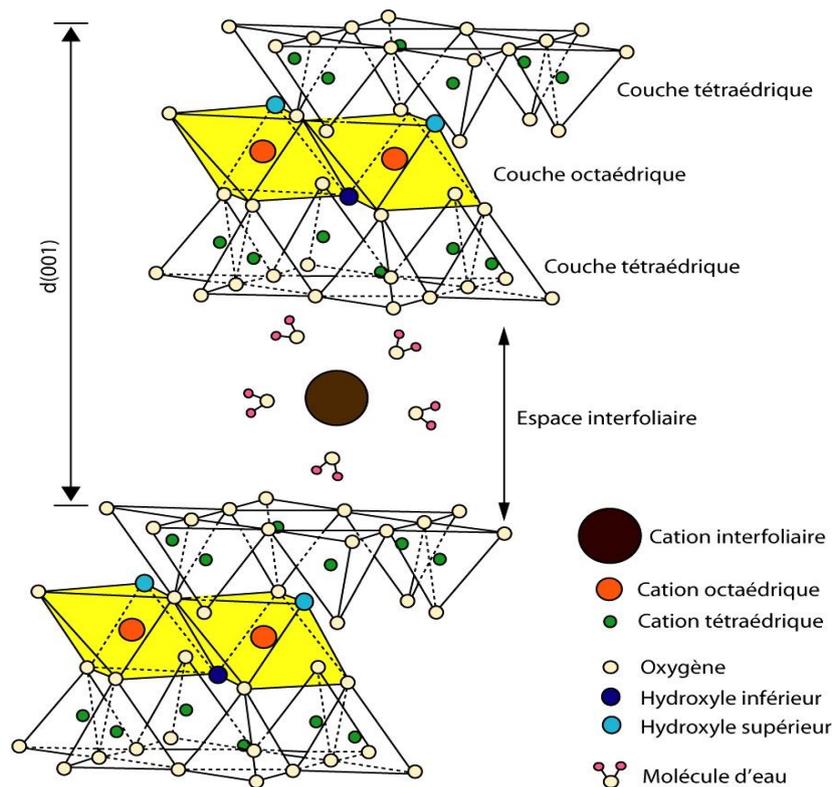


**Figure 1.3.** Présentation de la structure de la couche tétraédrique des phyllosilicates (Viseras Iborra, 2008).



**Figure 1.4.** Présentation de la structure de la couche octaédrique des phyllosilicates (Viseras Iborra, 2008).

Les propriétés des matières premières argileuses dépendent principalement des propriétés des minéraux argileux présents, de la composition minérale totale, de la distribution des tailles, du degré de consolidation et des conditions de transformation. Leur reconnaissance est toujours fondamentale. De nombreuses propriétés des minéraux argileux peuvent être largement dérivées de leurs structures cristallines. La charge négative est le résultat des substitutions ioniques dans les feuillets octaédriques et tétraédriques des minéraux argileux. Ainsi, dans les minéraux à trois feuillets, où le rapport des feuillets tétraédriques aux feuillets octaédriques est égal à 2:1, la charge négative résultante peut varier de 0 à 2 e/uc de valence calculée à 20 oxygènes et 4 hydroxyles dans une cellule unitaire.



**Figure 1.5.** Présentation de la structure of 2:1 phyllosilicate (Sinha Ray et Okamoto, 2003).

### 1.6.2. La bentonite

La bentonite (nommée d'après Ford Benton, Wyoming) est une argile riche en montmorillonite MMT (habituellement > 80%) de la famille des smectites. Sa couleur varie du blanc au jaune, au vert olive, au brun, au bleu. Les grades de ce minéral montrent un large spectre de propriétés et par conséquent trouve une variété d'applications et d'utilisations. Son origine est une altération hydrothermique des cendres volcaniques déposées dans une variété d'eau douce (par exemple les lacs alcalins) et des bassins marins (fossiles marins abondants et calcaire), caractérisés par des environnements de dépôt à faible énergie et des conditions climatiques tempérées. Les dépôts datent du Jurassique à une époque aussi récente que celle du Pléistocène, mais la plupart datent du Crétacé (85-125 millions d'années).

Les lits de bentonite varient en épaisseur de plusieurs centimètres à des dizaines de mètres (la plupart de 0,3 à 1,5 m) et peuvent s'étendre sur des centaines de kilomètres. Au Canada, de grands gisements sont situés en Colombie-Britannique (Barres françaises, Hat Creek, Princeton, Quilchena, etc.), en Alberta (Rosalind), en Saskatchewan se trouvent trois lits d'environ 1 m d'épaisseur de Na-MMT (montmorillonite sodique) et aux États-Unis, il se produit principalement des dépôts estimés à plus d'un milliard de tonnes dans le Wyoming, la Géorgie,

la Floride, le Mississippi, le Dakota du Sud, le Montana, l'Utah, le Nevada et la Californie. D'autres dépôts connus sont situés en Algérie, estimée à plusieurs millions de tonnes (Utracki, 2004).

Les principales utilisations de la bentonite sont dans les sables de fonderie, les boues de forage, la granulation de minerai de fer, les adsorbants, comme une variété de doublures composites, d'additifs alimentaires pour la volaille et les animaux domestiques, dans la filtration, les aliments, les cosmétiques et les produits pharmaceutiques. La bentonite a été utilisée pour la clarification des liquides (en particulier le vin blanc et le jus). Elle fait partie de la plupart des argiles adsorbantes, de blanchiment et de catalyseur.

### **1.6.3. Modification des argiles**

Il est intéressant de noter que plusieurs nouveaux matériaux basés sur les matériaux organo, inorgano-organo-argiles ont présenté de nombreuses applications dans divers domaines de la recherche. Ces matériaux sont importants pour servir comme adsorbants dans l'élimination/spéciation de divers polluants dans les eaux usées et sont apparus comme un nouveau domaine de recherche dans les technologies de traitement des eaux chargées par différents polluants. En plus, les nombreuses applications des minéraux argileux dans les sols et la protection de l'environnement sont en général des questions clés d'étude au cours de ces dernières décennies (Kühnel, 1990). Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des minéraux argileux modifiés inorganiques et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par les laboratoires pionniers (Brindley et Yamanaka, 1979 ; Lahodny et al., 1994).

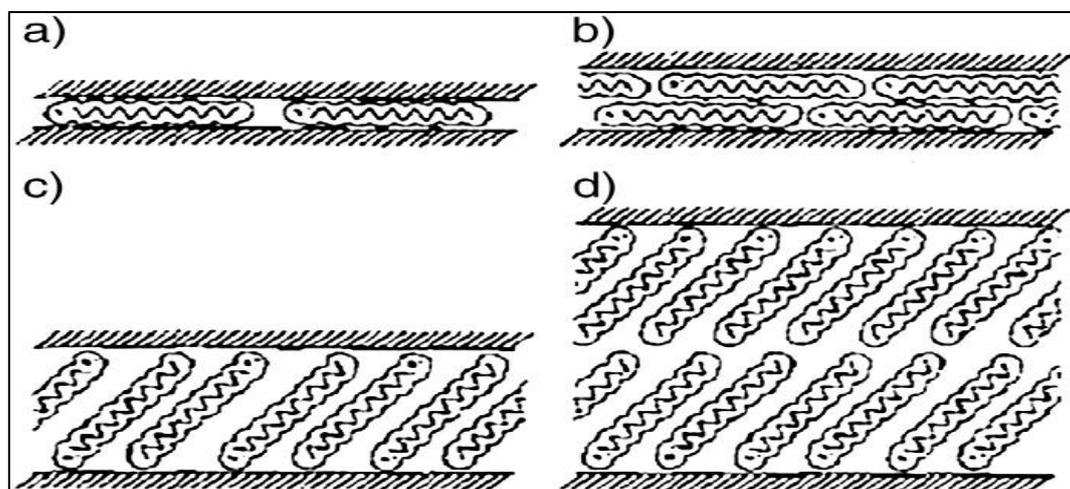
Plusieurs voies peuvent être utilisées pour modifier les argiles et les minéraux argileux. On peut citer l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, le pontage avec différents cations polyhydroxométal, la polymérisation, la calcination, etc (Bergaya et Lagaly, 2001 ; Zaghouane-Boudiaf et al., 2011 ; Zaghouane-Boudiaf et Boutahala, 2011 (a), (b) et (c) ; Arab et al., 2014 ; Zaghouane-Boudiaf et al., 2014). Toute modification se fait selon l'utilisation et le besoin de l'argile. On explique plus profond au-dessous la modification de l'argile par organophilisation et par activation chimique :

#### ■ **Les argiles organophiles (Organo-clays)**

Les minéraux argileux de nature hydrophile peuvent être rendus organophiles en échangeant leurs cations interfoliaires avec des surfactants cationiques tels que des

ammoniums, des phosphoniums (Zaghouane-Boudiaf et al., 2014). Cette modification permet l'obtention de matériaux susceptibles d'être utilisés dans différentes applications telles que, parmi d'autres, l'adsorption des polluants organiques (Zaghouane-Boudiaf et Boutahala, 2011 (a)) et le développement de nanocomposites polymères (Benhouria et al., 2015 ; Djebri et al., 2016). Les sels d'alkylammoniums sont les plus utilisés pour la préparation des argiles organophiles.

Dans ce contexte, les travaux pionniers de Lagaly en 1984 et de Lawrence et al., 1998 ont démontré qu'en fonction de la charge, de la géométrie de surface et de la capacité d'échange cationique du feuillet du minéral argileux ainsi que de la longueur de la chaîne carbonée du surfactant cationique, l'intercalation des cations organiques peut être sous forme de monocouche, bicouche ou pseudo trimoléculaire accompagnée d'expansion de la distance basale, mise en évidence par la diffraction des rayons X ou de neutrons, du minéral argileux de 13.6 Å, 17.6 Å et 22 Å respectivement ou sous forme paraffinique dont la distance basale est fonction du nombre de carbone composant le surfactant cationique (Figure 1.6). D'ailleurs, la transition entre les états de monocouche et bicouche peut être mise à profit pour déterminer la distribution de charges des feuillets des smectites ainsi que leurs charges moyennes.



**Figure 1.6.** Conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets selon Lagaly (Lagaly, 1984).

#### ■ Les argiles activées (Activated-clays)

L'activation est un traitement chimique ou physique qu'on applique sur certains types d'argiles pour développer leur capacité à adsorber les matières colorantes et les impuretés des huiles et des solutions (Christidis et al., 1997). Le terme activation signifie la réactivité

chimique et physico-chimique, l'augmentation de la réactivité cause une augmentation de la surface du solide (Daglioglu et al., 2002). Pendant la réaction d'activation, la surface spécifique augmente à cause de la décomposition de la structure (Fransisco et al., 2001).

Souvent le traitement peut remplacer les cations qui se trouvent dans l'espace interfoliaire par  $H^+$  et libère  $Al^{3+}$  et d'autres cations en dehors des sites tétraédriques et octaédriques, mais laisse la majorité des groupes  $SiO_4$  intacts (Bhattacharya et al., 2006). Également, le traitement de la bentonite par l'acide est fait pour augmenter la porosité qui donne une surface importante et des changements structuraux (Ortiga et al., 2002).

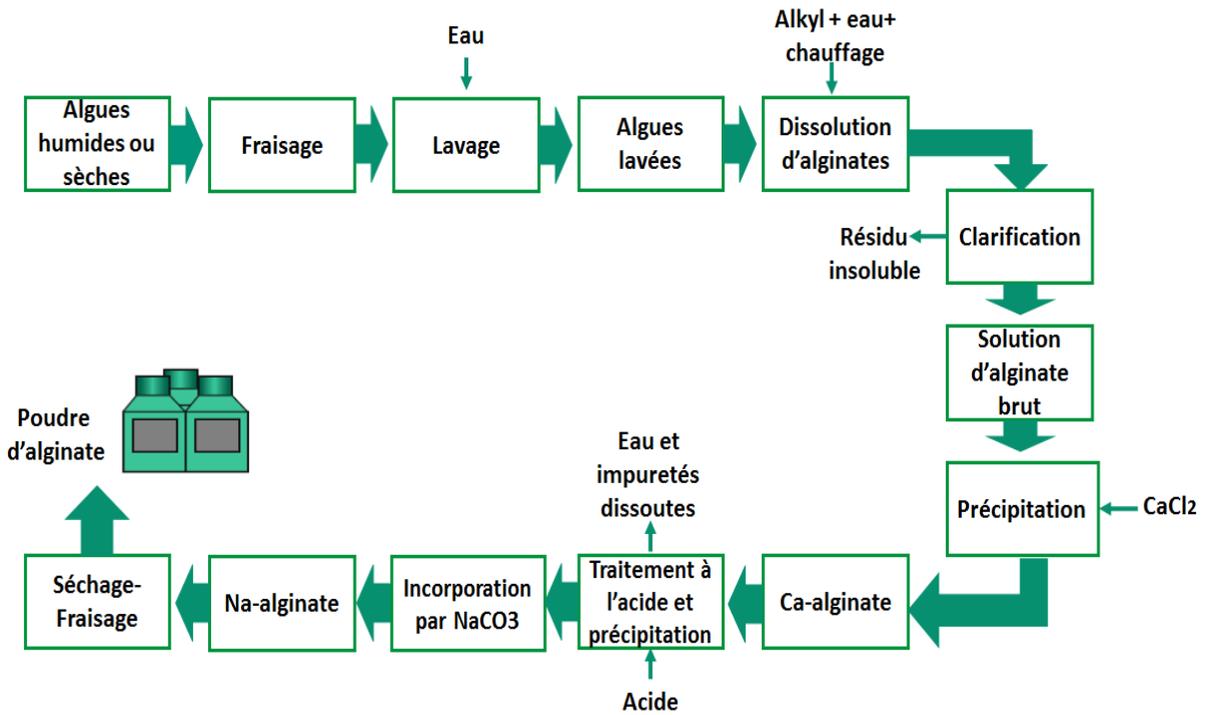
Les argiles activées à l'acide ont été largement étudiées dans l'adsorption de différents polluants (Weng et Pan, 2007 ; Zaghouane-Boudiaf et Boutahala, 2011 (c)).

## 1.7. L'alginate

"Alginate" est un terme collectif pour une famille de polysaccharides produits par les algues brunes et les bactéries (Gorin et Spencer, 1966 ; Govan et al., 1981). L'acide alginique a d'abord été découvert, extrait et breveté par Stanford en 1883. Ce polysaccharide a été reconnu comme un composant structural des algues brunes marines (Phaeophyceae), où il représente jusqu'à 40% de la matière sèche et se trouve principalement dans le mucilage intercellulaire et la paroi des algues en tant que mélange insoluble de calcium, de magnésium, de potassium et des sels de sodium (Haug et Smidsrod, 1967).

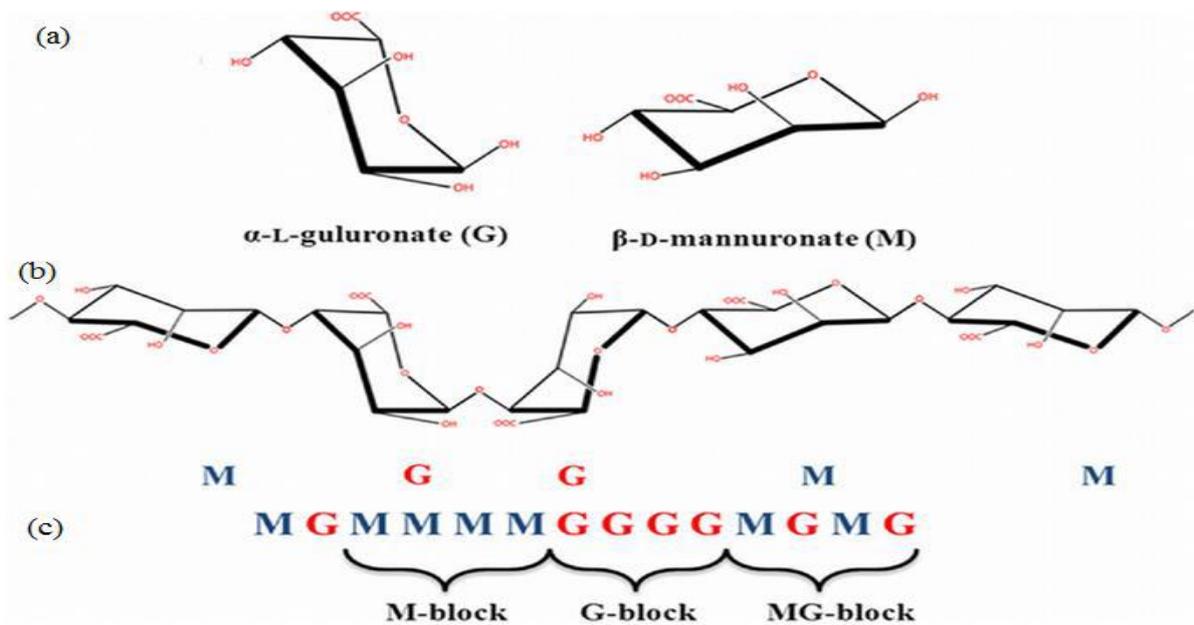
Actuellement, la plupart de l'alginate produit commercialement est obtenu à partir d'algues bien qu'il soit soumis à des variations de qualité et de quantité dues aux changements de climat et de sources. L'alginate peut également être biotechnologiquement produit par des espèces de deux familles de bactéries hétérotrophes : *Pseudomonas* et *Azotobacter*. La **figure 1.7** présente un exemple de la fabrication d'alginate de sodium à partir d'algues.

L'acide alginique est un polymère naturel, linéaire, de structure hétérogène, constitué de deux unités monosaccharidiques : l'acide  $\beta$ -D-mannuronique et l'acide  $\alpha$ -L-guluronique (Diliana, 2004). Il s'agit donc d'un polyuronide. Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type  $\beta$ -(1-4). Il est important de noter que la proportion en acide mannuronique (Man A) et en acide guluronique (Gul A) varie d'une espèce à l'autre. L'acide alginique comporte une fraction riche en Man A appelée bloc M, une fraction riche en Gul A appelée G, et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM (**Figure 1.8**).



**Figure 1.7.** Fabrication d'alginate de sodium à partir d'algues (Sabra et al., 2001).

Les principales applications industrielles de l'alginate en tant que matériau polymère naturel sont liées à ses propriétés de stabilisation, de viscosification et de gélification et à sa capacité à retenir l'eau.



**Figure 1.8.** Structure et composition de l'alginate : (a) monomères d'acides uroniques, (b) conformation des chaînes et (c) distribution des blocs (Sabra et al., 2001).

## 1.8. Les composites à base d'alginate

### 1.8.1. Propriétés

Des matériaux englobant ou mélangeant différents types d'adsorbants sont envisagés de façon à compenser ou associer les propriétés spécifiques d'un type de matériau avec les avantages d'un autre. L'encapsulation d'un adsorbant dans une matrice polymère permet la combinaison d'adsorbants. Les billes résultant de cette combinaison peuvent présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de substances ciblées dans la solution. Parmi les polymères les plus utilisés pour préparer un tel composite, on trouve des polysaccharides d'origine naturelle notamment l'alginate, le chitosane, l'agarose, des carbohydrates ou la cellulose (Unuabonah, 2014). Des polymères synthétiques tels que le polydopamine ont également été utilisés (Fu et al., 2015). Ces différents polymères présentent la capacité de former des gels organisés en réseaux tridimensionnels. Le choix du polymère et de la méthode de formation des liaisons entre chaînes, influence directement les propriétés finales du gel : porosité, biodégradabilité, capacité de gonflement (Fundueanu et al., 1999 ; Crini, 2005).

L'utilisation des polymères biodégradables et biocompatibles, pour l'immobilisation et l'encapsulation de molécules permet d'éviter un certain nombre de problèmes rencontrés avec des macromolécules synthétiques. C'est ainsi que l'alginate, polysaccharide linéaire anionique biocompatible a été largement utilisé sous forme de matrices réticulées, films ou billes gélifiées pour l'élimination de colorants des milieux aqueux (Benhouria et al., 2015 ; Djebri, 2016 ; Mohammed et al., 2016). L'alginate est aussi utilisé en biologie pour immobiliser des cellules (Wikstrom et al., 2008).

L'expérience accumulée lors de l'étude d'encapsulation dans le domaine de traitement des eaux peut être étendue pour combiner des matériaux capables de retenir des polluants contenus dans une eau polluée. 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 (Zafar et al., 2016). Récemment, plusieurs études ont été menées pour encapsuler des adsorbants dans une matrice polymère en vue de leur utilisation dans le domaine de la dépollution des eaux chargés des colorants (Srinivasan et Viraraghavan, 2010).

### 1.8.2. Méthodes d'encapsulation et de préparation des billes

Dans la pratique, la gélification des alginates peut être effectuée selon deux technologies (Ely, 2010):

➤ *La gélification par diffusion*

Le produit contenant l'alginate en solution est immergé dans un bain contenant les ions calcium. Il se forme alors instantanément en surface une pellicule gélifiée permettant de figer la forme qui reste cependant très fragile puisque la structure interne n'est pas assurée. Toutefois, cette pellicule reste perméable aux ions calcium qui peuvent diffuser vers le centre si le temps d'immersion est suffisant. Ce procédé n'est utilisé que pour les formes de tailles assez petites et permet une gélification dans un temps raisonnable.

➤ *La gélification dans la masse*

Ce procédé nécessite le recours à un réactif réticulant, capable de créer progressivement dans toute la masse des zones de jonction de façon à réaliser un gel homogène. Vu que le gel ne doit se former qu'après la mise en forme, il importe que le réticulant ne réagisse pas trop rapidement; c'est pourquoi, on incorpore aux solutions d'alginate des sels retardateurs. Le réticulant le plus utilisé est le sulfate de sodium alors que le sel retardateur n'est autre que le sulfate de calcium.

La synthèse par extrusion (Rocher et al., 2008) consiste à introduire une solution de sel d'alginate ou l'alginate contenant le matériau encapsulé goutte à goutte à l'aide d'une seringue ou d'une pointe de pipette par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique 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 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 (Mohammed et al., 2016) 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.

L'émulsion (Zhao et al., 2007) propose une méthode reposant sur la réticulation de l'alginate au sein d'une émulsion. Une solution d'alginate et de calcium lié ( $\text{CaCO}_3$  par exemple) est émulsionnée dans une huile. Le pH est ensuite abaissé pour libérer les ions  $\text{Ca}^{2+}$  qui gélifient les gouttes d'alginate. La méthode d'émulsion permet une production massive mais une répartition des tailles moins homogène.

### 1.8.3. Exemples de matériaux encapsulés

Depuis quelques années, différents types de matériaux ont été encapsulés avec des polymères notamment avec des alginates, pour une application dans le domaine du traitement des eaux. Parmi ces matériaux encapsulés, on trouve les biomasses algales. Ces matériaux

présentent une importante capacité à fixer des polluants organiques ou inorganiques. Par exemple, des billes issues de l'immobilisation de *C. vulgaris* avec l'alginate (Abu Al-Rub et al., 2004) ont été utilisées efficacement pour éliminer le nickel d'une solution aqueuse. Des billes similaires ont été utilisées dans une colonne à lit fixe pour l'adsorption du cuivre (Aksu et al., 1998). Le mécanisme d'absorption des métaux par la biomasse n'est pas encore bien défini, il peut impliquer des mécanismes d'adsorption physique et/ou de la chimisorption ou encore des mécanismes d'échange d'ions. L'immobilisation d'une biomasse avec l'alginate renforce la contribution de l'adsorption physique, tandis que les limitations de diffusion peuvent provoquer une diminution du taux d'adsorption (Abu Al-Rub et al., 2004).

D'autres exemples d'utilisations d'alginate pour l'encapsulation de biomasse sont proposés pour l'adsorption des colorants. Thakur et al., 2016 ont synthétisé aussi un nanocomposite hydrogel à base d'alginate de sodium, le titane et l'acide polyacrylique pour la rétention de bleu de méthylène de milieu aqueux, alors que Juang et al., 2016 ont réalisé l'encapsulation des grains de charbon actif à base de marc du café dans des alginates de calcium pour la rétention de l'acide orange 7 et de bleu de méthylène. Des cellules d'algues mortes ont été également encapsulées avec l'alginate pour l'adsorption du naphthalène en solution aqueuse (Ashour et al., 2008).

Parmi les matériaux encapsulés avec l'alginate, les argiles présentent un intérêt particulier dans le but de constituer un adsorbant qui soit, à la fois, capable d'adsorber des colorants et des composés organiques toxiques en solutions aqueuses. Lezhari et al., 2010 ont mis en place un matériau adsorbant sous une forme de billes composites alginate-argile pontée pour l'adsorption de la safranine et de pentachlorophénol du milieu aqueux.

Le polyvinyle alcool (PVA) (Jeon et al., 2002), l'acide humique (Pandey et al., 2002) ont été immobilisés dans des alginates. Le PVA-acide borique a bien été retenu par l'acide alginique en utilisant le glutaraldéhyde comme agent de réticulation, les billes obtenues disposaient d'une bonne résistance mécanique. De plus, elles sont également stables dans des conditions de pH fortement acide ( $\text{pH} < 1,0$ ) et à des températures élevées ( $T > 170$  °C) (Jeon et al., 2002).

Une technologie innovante qui retient l'attention est l'utilisation de matériaux magnétiques contenant de l'alginate pour la séparation des contaminants d'un effluent. Dans les applications environnementales, la séparation magnétique peut être une méthode prometteuse pour la purification des eaux. Cette méthode, qui ne produit pas de contaminants tels que les flocculants, a la capacité de traiter une grande quantité d'eaux usées dans un délai court. Par exemple, des billes composites d'alginate-charbon actif–ligands magnétiques synthétisé par

[Rocher et al., 2008](#) se sont avérées efficaces pour l'adsorption de colorants notamment le bleu de méthylène.

## **1.9. Adsorption sur des billes d'alginate purs ou composites**

### **1.9.1. L'adsorption sur des alginate purs**

La combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption, permet la réalisation de billes utilisables en purification des eaux. C'est ainsi que l'équipe de [Hassani et al., 2015](#) a pu utiliser des billes d'alginate pour adsorber un colorant, le rouge basique 46 (BR46) en solution. Un système similaire a été testé pour l'adsorption de bleu de méthylène ([Auta et Hameed, 2013 \(a\)](#) ; [Djebri et al., 2016](#)). Comme dans le cas de l'alginate d'autres polysaccharides issus de ressources naturelles sont étudiés tel que le chitosane obtenu par traitement chimique ou enzymatique de la chitine ([Auta et Hameed, 2014](#)). Par ailleurs, la présence de différents fonction sur la surfaces d'alginate permet d'augmenter le champ d'application de ce biomatériau.

### **1.9.2. Adsorption sur billes composites d'alginate et d'argiles**

L'usage des billes composites d'alginate et d'argiles dans l'adsorption et la rétention des colorants est largement cité dans différents travaux. Ainsi [Lui et al., 2012](#) ont mis en place un matériel adsorbant sous une forme de billes composites à base de l'alginate de sodium et l'argile de type halloysite nanotube pour traiter une solution d'eau chargée d'un colorant cationique. La capacité d'adsorption de ce matériau vis-à-vis du bleu de méthylène a été évaluée, elle augmente avec la teneur en halloysite dans les billes, avec la diminution de la taille des billes et avec l'accroissement de la concentration des adsorbats en solution. Ces billes peuvent être facilement régénérées et réutilisées avec efficacité d'élimination de 90% au dixième cycle.

L'étude de la rétention de l'atrazine et de l'isoproturon a été réalisée sur une colonne remplie d'une couche de matériau composé de bentonite encapsulée dans des alginate ([Fernandez-Pérez et al., 2001](#)). Cette étude a montré la capacité de ce matériau à adsorber les deux pesticides, permettant ainsi de réduire le risque de contamination des eaux souterraines. [Pourjavadi et al., 2007](#) ont préparé et caractérisé un matériau adsorbant hydrogel composite composé d'alginate, de kaolinite et d'acrylate de sodium. Ils ont conclu que le matériau préparé peut potentiellement être utilisé dans divers domaines environnementaux et pharmaceutiques. Récemment des billes issues de l'encapsulation du kaolin, de la bentonite et de l'amidon avec

l'alginate ont été synthétisées (Singh et al., 2009). Elles ont été ensuite utilisées dans l'étude de l'adsorption et de la désorption du dithiocarbamate. Cette étude montre que la présence du kaolin et de la bentonite au sein des billes augmente leurs capacités d'adsorption et retarde le relargage de la matière active adsorbée sur les billes. Benhouria et al., 2015 proposent l'encapsulation dans de l'alginate de calcium un mélange de la bentonite brute et un charbon actif commercial pour l'adsorption de bleu de méthylène.

## ▪ Objectifs et structure de la thèse

### ▪ Objectifs

L'objectif général de cette thèse de doctorat est la préparation de matériaux argileux et de matériaux composites argile/alginate pour l'élimination du bleu de méthylène et du méthyle orange du milieu aqueux. Pour cela, le matériau précurseur sélectionné est l'argile algérienne. L'argile est peu couteuse, elle existe en grande quantité particulièrement dans l'ouest de l'Algérie.

### ▪ Structure de la thèse

Le travail de cette thèse est organisé en cinq (05) chapitres.

Dans le chapitre 1 intitulé « Introduction », une synthèse bibliographique est proposée où nous exposons la problématique de la pollution du milieu aqueux particulièrement par les colorants. Dans ce chapitre nous parlons aussi des différentes méthodes de traitement des eaux chargées de colorants, parmi ces méthodes l'adsorption trouve une place importante. Nous parlons également des adsorbants et particulièrement de l'argile.

Dans le chapitre 2, une caractérisation détaillée des différents adsorbants étudiés est donnée. Dans le chapitre 3, l'étude des processus de l'adsorption du bleu de méthylène et du méthyle orange est définie par un système de traitement en discontinu en utilisant comme adsorbants des matériaux à base de la bentonite algérienne. Pour ce faire, les variables impliqués dans le processus comme le pH de solution, la masse de l'adsorbant et la température sont étudiés. Ensuite une étude conjointe a été faite pour sélectionner les variables les plus influant sur le processus d'adsorption.

Dans le chapitre 4, une étude détaillée de l'équilibre et de la cinétique de l'adsorption des deux polluants BM et MO sur les différents adsorbants préparés avec une discussion des résultats obtenus sont données. En tout temps, les résultats sont liés aux changements physico-chimiques causés par les traitements effectués sur les adsorbants.

Dans le chapitre 5, le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite purifiée/alginat de sodium 1/1 (BentP/AS 1/1) est étudié en continu pour amener le travail à une application industrielle dans le futur. Les courbes de percée et les paramètres appropriés à l'adsorbant ont été obtenus et discutés. Puis enfin une conclusion générale est donnée.

## **Chapitre 2**

# ***Caractérisation physico-chimique des adsorbants***

## **Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation physico-chimique des adsorbants**

### **2.1. Introduction**

Ces dernières décennies les laboratoires de recherche accordent beaucoup d'intérêt à l'étude de matériaux peu coûteux peu polluants pour leur utilisation dans l'élimination de polluants organiques et inorganiques du milieu aqueux. C'est ainsi que les argiles prennent une grande place dans ces études. D'autre part le grand intérêt qu'on leur accorde se justifie par l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur ces surfaces et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement et de la plasticité.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (Ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia, Hammam Boughrara (argile sur laquelle nous travaillons au laboratoire de génie des procédés chimiques) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes.

Pour de nombreuses applications techniques, les argiles brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leurs utilisations. L'activation par exemple avec des acides comme l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de grande surface spécifique. Le pontage par des métaux comme l'aluminium, le fer, le titane et après un traitement thermique au-delà de 400°C, l'argile acquiert également une grande surface spécifique.

L'organophilisation rend les argiles hydrophobes et organophiles, elles deviennent avides de matières organiques d'où une grande capacité d'adsorption envers ces derniers. Donc, dans le domaine de l'adsorption de polluants organiques tels que les colorants, les pesticides, les engrais (organochlorés, organophosphorés, etc.), phénols, chlorophénols en milieu aqueux, ce sont surtout les argiles organophiles qui sont utilisées. L'organophilisation d'une argile brute ou purifiée, activée ou pontée se fait par insertion d'un tensioactif (le plus souvent une amine aliphatique) dans l'argile. Ce processus d'échange sera détaillé dans la partie expérimentale.

Dans les conditions naturelles de température et de la pression, ces argiles ont manifesté de grandes affinités vis-à-vis de certains composés organiques hydrosolubles, et elles sont avérées très efficaces pour beaucoup.

La caractérisation des adsorbants est une étape fondamentale pour le développement de modèles qui servent comme outils pour la compréhension des mécanismes physico-chimiques impliqués dans le processus d'adsorption. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, il existe une grande variété d'adsorbants de différentes origines et compositions. La capacité d'adsorption d'un matériau dépend d'une part de la composition et de la réactivité chimique (propriétés chimiques) qui déterminent et conditionnent les mécanismes de rétention des adsorbats et d'autre part des propriétés physiques des adsorbants telles que la densité, la porosité, la résistance mécanique, la taille des particules, la forme des particules, etc. Par conséquent, la caractérisation du matériau adsorbant utilisé est très importante.

## 2.2. Matériels et Méthodes

### 2.2.1. Matériels

En premier lieu nous avons procédé à l'activation chimique et l'organophilisation de la bentonite algérienne, puis en deuxième temps l'encapsulation de la bentonite purifiée et de la bentonite activée organophile dans l'alginate de sodium à différents rapports argile/alginate.

#### 2.2.1.1. Matériau de base

Le matériau précurseur choisi pour la réalisation de cette thèse de Doctorat est la bentonite algérienne. Cette section fournit une description détaillée de la modification du matériau précurseur telles que la purification, l'activation à l'acide, l'organophilisation et enfin l'encapsulation (formulation de billes composites).

- **La bentonite** : provient du gisement Roussel de Maghnia du côté des frontières Algéro-Marocaine. La bentonite (au minimum 70% de montmorillonite) est le terme commercial de la montmorillonite. Elle se présente sous forme d'une poudre de coloration légèrement verdâtre. La composition de cette bentonite a été réalisée par la technique de fluorescence à l'Institut Andalousie des Sciences de la Terre de Grenade en Espagne. La composition est présentée dans le **tableau 2.1**. La bentonite a été broyée et tamisée pour sélectionner la fraction inférieure à 125  $\mu\text{m}$ . La **figure 2.1** présente la poudre de la bentonite brute avant et après tamisage.

## Chapitre 2 Synthèse et caractérisation physico-chimique des adsorbants

**Tableau 2.1.** Analyse chimique de la bentonite utilisée (% en poids).

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PAF	Total	SiO <sub>2</sub> /AlO <sub>3</sub>
56,85	18,57	2,92	3,75	0,036	0,54	1,64	1,41	0,19	0,042	13,6	99,53	3,061



**Figure 2.1.** Photographie de la bentonite brute dans sa forme originale (à gauche) et après avoir été tamisée (à droite).

### 2.2.1.2. Traitements effectués sur la bentonite

#### A) Modifications de la bentonite

##### A.1. Purification de la bentonite brute

L'échantillon brute, qui provient du milieu naturel contient de par sa formation des impuretés qu'il est préférable d'éliminer. Parmi elles, se trouvent de la silice libre, du quartz, de la phase cristalline et une certaine quantité d'oxydes dont le fer. Donc un traitement préliminaire de la bentonite naturelle est nécessaire. Les étapes qu'on a suivies dans la purification sont les suivantes :

##### 1/ Lavage à l'eau distillée : élimination des matières solubles.

20 g de bentonite sont dispersés dans un litre d'eau distillée et maintenu sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Ce traitement préliminaire permet non seulement l'élimination des matières solubles dans l'eau telle que les sels mais aussi en laissant décanter la suspension on arrive à séparer les particules lourdes pour avoir plus de facilité à récupérer la fraction inférieure à 125  $\mu\text{m}$ .

### 2/ Traitement à l'eau oxygénée : élimination des matières organiques

La suspension après décantation et filtration, est dispersée dans un litre de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 10 volumes puis mise sous agitation pendant une nuit à température ambiante. La température est ramenée à  $70\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 min pour décomposer l'eau oxygénée résiduelle. Elle est ensuite lavée à l'eau distillée chaude. L'argile récupérée est séchée puis broyée pour obtenir une taille inférieure à  $125\text{ }\mu\text{m}$ , puis stockée. La bentonite après purification est nommée bentonite purifiée (**BentP**).

#### A.2. Activation chimique de la bentonite purifiée par l'acide sulfurique

Le traitement de l'argile avec une solution d'acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HCl}$ ) se fait dans le but d'augmenter sa surface spécifique, sa porosité et son acidité de surface. L'augmentation de la surface spécifique est due à la désagrégation des particules de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales et la dissolution de certains cations octaédriques comme le fer, l'aluminium et le magnésium. La procédure d'activation est la suivante :

20 g de bentonite purifiée est misé dans un erlenmeyer rempli d'un litre d'eau distillée, sous une température de  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Cette température reste constante durant le processus d'activation au moyen d'un bain marie, le temps de contact est fixé à 6 heures et déterminé à partir de l'instant où la température atteint  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . L'ajout de la solution d'acide sulfurique (1M, 1L,  $d=1,83$ , 96 %) se fait goutte à goutte sous forte agitation pour éviter qu'une attaque vive ne détruise la structure de l'argile. Les échantillons activés subissent plusieurs lavages avec l'eau distillée chaude jusqu'à l'obtention d'un test négatif au  $\text{BaCl}_2$  (élimination des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ ), puis séchés à  $80\text{ }^\circ\text{C}$  ensuite broyés et tamiser pour obtenir des particules inférieures à  $125\mu\text{m}$  et conserver dans une boîte bien fermée pour les utiliser en suite dans les tests d'adsorption. La bentonite après activation est nommée bentonite activée (**BentA**).

#### A.3. Organophilisation de la bentonite purifiée

Le procédé d'échange cationique d'une bentonite sodique avec des ions alkylammonium a déjà été optimisé dans les travaux du LGPC. Nous avons rendu la bentonite purifiée organophile en l'échangeant par l'hexadécyltriméthyl ammonium bromide (HDTMA) de formule  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$  et noté  $\text{C}_{16}$ . La capacité d'échange a été saturée à 1CEC par le  $\text{C}_{16}$ . Les cations initiaux (mentionnés par  $\text{H}^+$  comme exemple de cation) ont été échangés par les cations du surfactant selon la réaction suivante :



On a effectué l'échange cationique de la bentonite purifiée selon le protocole suivant :

Dans une fiole jaugée d'un litre nous introduisons 10 ml d'acide chlorhydrique 0.1 M. Le volume est complété au trait de jauge avec de l'eau distillée. La solution est versée dans un erlenmeyer contenant un barreau aimanté. Cette solution acide est portée à 80 °C pour le procédé optimisé, sur un agitateur magnétique chauffant. Lorsque la température est stable, nous introduisons la masse de l'amine que nous souhaitons ioniser. Après trois heures d'agitation à 80 °C, l'amine est dissoute et ionisée. Nous introduisons 10 g de bentonite **BentP** ou **BentA**. Après trois heures d'échange cationique, la suspension est lavée avec l'eau distillée afin d'éliminer les ions bromure. La présence d'ion bromure est vérifiée par une solution de nitrate d'argent. La bentonite organophile est nommée **BentO** et la bentonite activée organophile est nommée **BentAO**.

## **B) Encapsulation des argiles**

Dans cette étape on fait l'encapsulation de la bentonite purifiée et de la bentonite activée organophile dans de l'alginate de sodium avec différents rapports argile/alginate de sodium. L'alginate utilisé dans cette étude est un alginate de sodium délivré par GUINAMA SLU (Espagne).

### ***B.1. Préparation des billes d'alginate***

Concernant la formation des billes, une synthèse par extrusion a été mise en œuvre. Pour la préparation des billes d'alginate nous avons suivi le protocole décrit par [Benhouria et al., 2015](#). 2 g d'alginate de sodium est ajouté à 100 ml d'eau distillée, le mélange est agité jusqu'à la dissolution de l'alginate, après agitation on fait tomber goutte à goutte l'alginate de sodium dans 200 ml d'une solution de chlorure de calcium à 0.1 mol. L<sup>-1</sup> (utilisé comme réticulant) sous agitation magnétique. 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 des différents matériaux envisagés. Le mélange billes d'alginate et solution de chlorure de calcium est laissé au repos pour un temps de maturation de 10 h, durée largement suffisante pour une gélification complète ([Rocher, 2008](#)).

Après maturation, les billes sont filtrées. La concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans les billes est supérieure à la quantité nécessaire pour un échange avec les ions  $\text{Na}^+$  initialement présentes dans le mélange précurseur (Ely, 2010). Les ions calcium présents dans les billes ne sont donc pas tous associés aux charges négatives des fonctions carboxylates et il reste des ions libres au sein des billes. Or une force ionique trop forte peut diminuer l'affinité des billes vis-à-vis de l'adsorption de polluants chargés par du gel d'alginate. Pour éliminer ces ions libres et diminuer la force ionique dans les billes, des lavages à l'eau distillée sont nécessaires (Chen et al., 1997). Nous avons lavé les billes plusieurs fois avec l'eau distillée et le test négatif a été contrôlé par  $\text{AgNO}_3$ . À la fin, nous avons mesuré le pH des billes, il est entre 6 et 7. Après lavage, les billes sont séchées à l'air libre pour obtenir des billes dites "sèches", les billes d'alginate de sodium nommée **AS**. La forme des billes est illustrée dans la **figure 2.2**.

### ***B.2. Préparation des billes mixtes bentonite-alginate de sodium***

Dans cette thèse, on a fait l'encapsulation de la bentonite purifiée et de la bentonite activée organophile avec trois rapport (1, 2 et 3 pour les bentonites). Pour la préparation des composites argile-alginate, une masse de bentonite purifiée ou activée organophile de 2,4 et 6 g est ajoutée à 100 ml d'eau. Cette suspension est agitée jusqu'à ce qu'elle soit homogène, puis 2 g d'alginate de sodium en poudre est alors ajouté lentement dans la suspension qui est maintenu sous agitation rapide. Pour former les billes, le mélange argile-alginate est ensuite introduit de la même manière décrite précédemment pour l'intrusion de solution d'alginate dans le réticulant.

Les billes mixtes avec les différents rapports de bentonite purifiée sont nommées **BentP/AS 1/1** (masse d'argile 2 g), **BentP/AS 2/1** (masse d'argile 4 g), **BentP/AS 3/1** (masse d'argile 6 g). Ainsi que, Les billes mixtes avec les différents rapports de bentonite activée organophile sont nommées **BentAO/AS 1/1** (masse d'argile 2 g), **BentAO/AS 2/1** (masse d'argile 4 g), **BentAO/AS 3/1** (masse d'argile 6 g). La forme des billes est illustrée dans la **figure 2.2**.

Le **tableau 2.2** figure les échantillons argileux qui ont été préparés et qui vont être utilisés dans l'adsorption, soit 09 échantillons et 11 échantillons en totalité.



**Figure 2.2.** Photographies des billes humides d'alginate de sodium (à gauche), des billes humides de l'argile-alginate de sodium (au centre) et des billes sèches de l'argile-alginate de sodium (à droite).

**Tableau 2.2.** Les échantillons préparés et leurs dénominations.

---

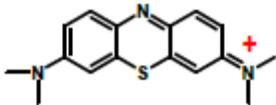
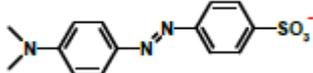
L'échantillon	Dénomination
Bentonite purifiée	BentP
Bentonite Activée	BentA
Bentonite Organophile	BentO
Bentonite Activée Organophile	BentAO
Billes d'alginate de sodium	AS
Billes de la bentonite purifiée/alginate de sodium 1/1	BentP/AS 1/1
Billes de la bentonite purifiée/alginate de sodium 2/1	BentP/AS 2/1
Billes de la bentonite purifiée/alginate de sodium 3/1	BentP/AS 3/1
Billes de la bentonite activée organophile/alginate de sodium 1/1	BentAO/AS 1/1
Billes de la bentonite activée organophile/alginate de sodium 2/1	BentAO/AS 2/1
Billes de la bentonite activée organophile/alginate de sodium 3/1	BentAO/AS 3/1

---

### 2.2.2. Polluants

Pour déterminer les capacités d'adsorption des différents matériaux préparés 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 le méthyle orange (MO) chargé négativement. Ils présentent tous les deux une structure polycyclique aromatique. Le **tableau 2.3** présente leurs caractéristiques.

**Tableau 2.3.** Caractéristiques des colorants utilisés comme modèles de polluant organique (Rocher, 2008).

<b>Bleu de méthylène</b> 	Formule brute Charge pKa Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> ) Limite de solubilité  λ <sub>max</sub> (nm)	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> S <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> positive 3,8 373,90 50 g.L <sup>-1</sup> 0,14 mol.L <sup>-1</sup> 664
<b>Méthyl orange</b> 	Formule brute Charge pKa Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> ) Limite de solubilité  λ <sub>max</sub> (nm)	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> négative 3,1 327,34 5 g.L <sup>-1</sup> 1,5×10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup> 464

### 2.2.3. Techniques de caractérisation des matériaux

Une bonne caractérisation des adsorbants permet d'une part de mieux comprendre tous les mécanismes impliqués dans le processus d'adsorption, et d'autre part, prévoir le comportement des adsorbants dans le processus. Par conséquent, quand la caractérisation du matériau est plus détaillée, nous pouvons mieux comprendre tous les processus physico-chimiques impliqués. Par exemple, des propriétés morphologiques de l'adsorbant donnent l'aire superficielle et le volume de pores disponibles pour la fixation des ions dans la superficie de l'adsorbant. Les analyses qui sont utilisées habituellement pour les caractérisations des matériaux sont :

- **L'analyse de surface et surface spécifique :** Elle consiste à déterminer l'aire spécifique, le nombre de pores, le volume de pores, le diamètre moyen de pores, etc. Elle se présente comme clé dans la caractérisation d'un matériau pour déterminer son potentiel comme adsorbant (Bouras, 2003, Zaghouane-Boudiaf et al., 2014). L'une des caractéristiques les plus importantes que doit présenter un matériau adsorbant est une surface spécifique élevée qui permet d'avoir un plus grand nombre des pores disponibles pour le piégeage des solutés. Plusieurs auteurs pensent que la surface spécifique est l'une des propriétés les plus importantes pour un adsorbant et tendent à l'améliorer en appliquant différents traitements chimiques (Benhouria et al., 2015).
- **L'analyse morphologique :** Elle consiste à analyser la surface de l'adsorbant. Elle est réalisée au moyen d'une analyse microscopique, la plus fréquente est le microscope électronique à balayage (MEB). De cette façon, on peut analyser la surface de l'adsorbant, sa forme, son apparence, le nombre de pores et la forme de celui-ci, etc., qui sont des propriétés très importantes pour la capacité d'adsorption d'un matériau. De nombreux auteurs ont utilisé cette technique de caractérisation, pour analyser à la fois le matériel original et le matériel modifié ou après adsorption (Thakur et al., 2016 ; Auta et Hameed, 2011).
- **L'analyse thermogravimétrique (ATG) :** La perte de masse par calcination est souvent utilisée comme un paramètre indicatif de la teneur en matière organique d'un matériau quelconque. L'ATG consiste à déterminer, en fonction de la température, les quantités de constituants volatils dégagés par l'échantillon analysé. Les pertes de masse ont été analysés pour de nombreux adsorbants à base d'argile ou de composites argile/polymère (Aguzzi et al., 2014 ; Salcedo et al., 2014).
- **Détermination du point isoélectrique ou  $pH_{pzc}$  :** On utilise le  $pH_{pzc}$  principalement pour obtenir la valeur du pH pour lequel la densité de charge superficielle de l'adsorbant est nulle. Le  $pH_{pzc}$  donne l'information sur l'ionisation des groupes fonctionnels et de son interaction avec les espèces présentes dans la suspension. À partir de cette valeur on peut déterminer la tendance d'adsorber des espèces cationiques ou anioniques. Ainsi, dans des solutions avec un pH plus grand que le  $pH_{pzc}$ , la surface du matériau sera chargée négativement et pourrait interagir avec des espèces positives, alors qu'aux pH inférieurs au  $pH_{pzc}$ , la surface du solide sera chargée positivement et pourrait interagir avec des espèces négatives (Sadaf et Nawaz-Bhatti, 2014 ; Djebri et al., 2016).
- **L'analyse FTIR :** Elle consiste à déterminer les groupes fonctionnels existants dans l'adsorbant et les fréquences de vibration de chacun d'eux afin de voir la détermination des groupes actifs compromis dans le processus d'adsorption. Elle se représente au moyen d'un

spectre à partir duquel les différents pics obtenus sont analysés (Aguzzi et al., 2014 ; Salcedo et al., 2014).

- **Etude par diffraction de rayons X (DRX) :** Cette technique nous permet de déterminer qualitativement la composition minérale d'un matériau, sa structure cristalline ou amorphe. La détermination des phases argileuses se fait par la diffraction des rayons X. Les diffractogrammes de rayons X en lames orientées permettent d'identifier les différents minéraux argileux qui constituent chaque échantillon. Les distances mesurées sur les réflexions (001) peuvent, selon leurs valeurs, être attribuées à différentes espèces de minéraux argileux. Dans une première étape, l'interprétation qualitative des diffractogrammes de RX permet d'identifier ces différentes espèces minérales par comparaison avec les données disponibles dans la littérature (Salcedo et al., 2014).

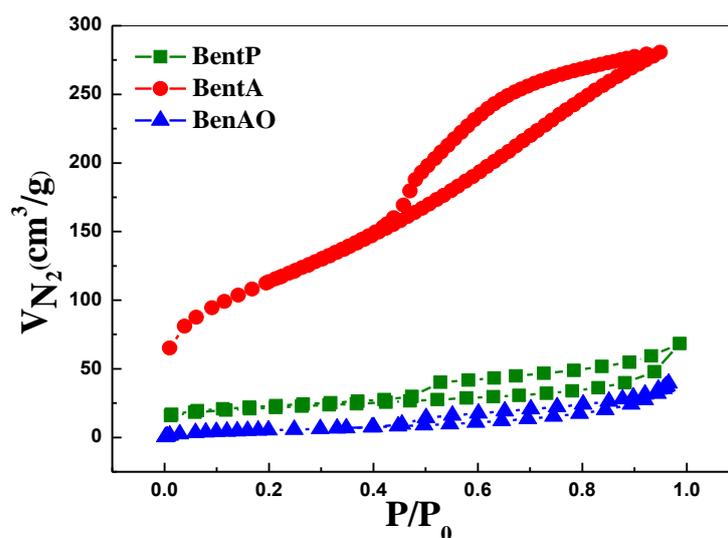
## **2.3. Résultats et discussion : caractérisation**

### **2.3.1. Détermination de la surface spécifique et de la porosité des matériaux**

Une des caractéristiques les plus importantes que doit avoir un matériau adsorbant est une surface spécifique élevée, ce qui lui permet d'avoir un plus grand nombre de sites actifs disponibles pour interagir avec le soluté (Zaghouane-Boudiaf et al., 2014). La détermination de la surface spécifique et de la porosité des adsorbants a été réalisée par BET au département de physique de l'Université de Grenade (Espagne).

Les **figures 2.3 ; 2.4 et 2.5** montrent que les tracés des isothermes d'adsorption-désorption des matériaux sont du type II selon la classification de BDDT (Brunauer, Deming, Deming et Teller). La caractéristique des isothermes II est la présence simultanée des micropores et des mésopores. Les boucles d'hystérésis sont de type H<sup>4</sup>, souvent observées 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.

L'observation des courbes montre que le volume d'azote maximum adsorbé augmente de 45 à 270 cm<sup>3</sup>/g de la BentP à la BentA puis diminue de 270 à 35 cm<sup>3</sup>/g de la BentA à la BenAO. Ceci montre que la surface spécifique augmente après activation avec l'acide sulfurique dû à la dissolution des ions Fe et Al de la couche octaédrique de la bentonite. Par contre la surface spécifique diminue considérablement de la BentA à la BentAO du au blocage de la porosité par les ions alkylammonium et ne permettent plus le passage à l'azote.



**Figure 2.3.** Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K pour la BentP, la BentA et la BentAO.

Sur les **figure 2.4** et **2.5** sont donnés les résultats d'analyse BET obtenus pour les échantillons encapsulés. Les matériaux encapsulés présentent de petites surfaces spécifiques en comparaison avec les matériaux non encapsulés. Dans le cas des composite de bentonite purifiée/alginate de sodium, on remarque que la surface spécifique diminue lorsque le pourcentage en argile augmente ce qui signifie que probablement l'encapsulation avec l'alginate de sodium bloque la porosité des argiles. Alors que dans le cas des composites de bentonite activée organophile/alginate de sodium, on remarque le contraire, lorsque le pourcentage en argile augmente, la surface spécifique augmente aussi. Les valeurs de la surface spécifique, le volume poreux total et le diamètre moyen des pores de différents matériaux argileux sont présentés dans le **tableau 2.4**.

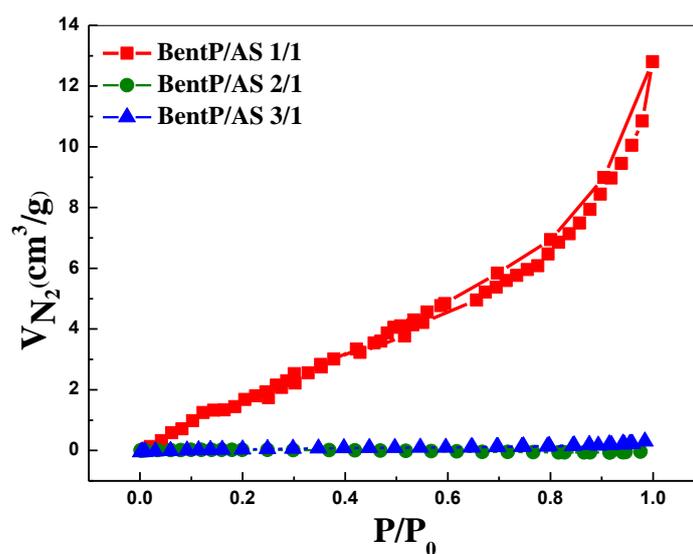


Figure 2.4. Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K pour BentP/AS 1/1, 2/1 et 3/1.

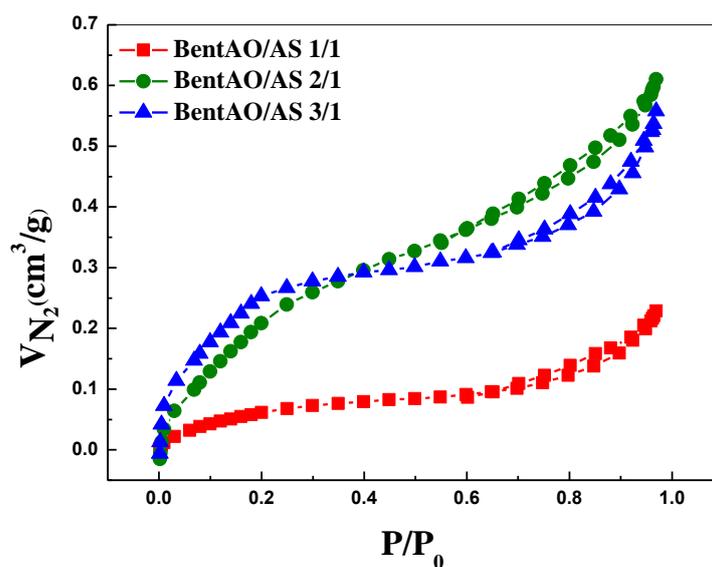


Figure 2.5. Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K pour BentAO/AS 1/1, 2/1 et 3/1.

**Tableau 2.4.** Paramètres texturaux des adsorbants : surface spécifique, volume total des pores et diamètre moyen.

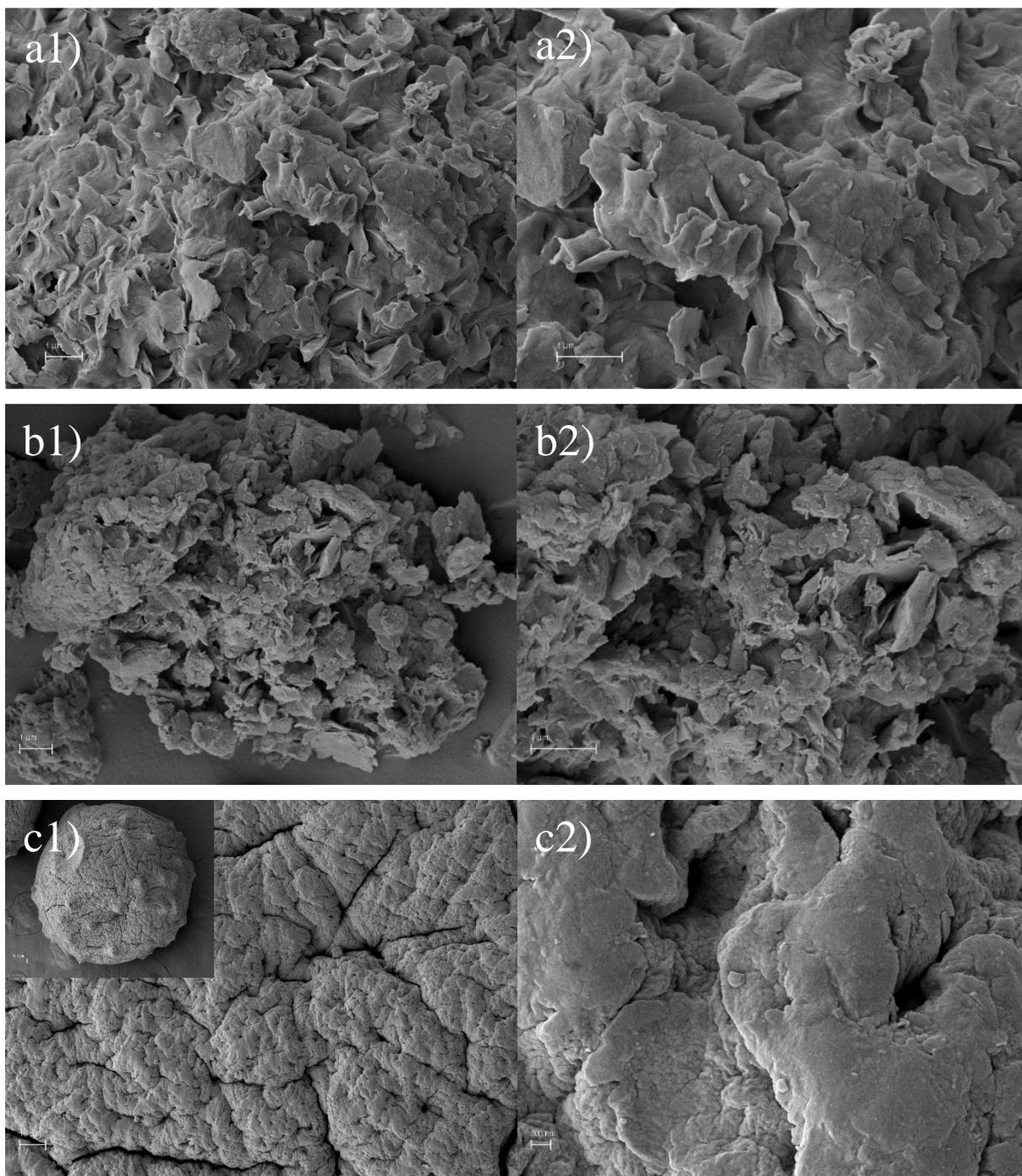
Adsorbant	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	V <sub>Tpores</sub> , cm <sup>3</sup> /g	Diamètre <sub>pore</sub> , Å
BentP	82	0,09	41,6
BentAO	202	0,06	98,6
BentP/AS 1/1	0,58	0,00	109,18
BentP/AS 2/1	0,09	0,00	0,00
BentP/AS 3/1	0,01	0,00	166,53
BentAO/AS 1/1	0,25	0,00	92,18
BentAO/AS 2/1	0,93	0,00	54,93
BentAO/AS 3/1	0,95	0,00	84,55

### 2.3.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) répond aux abréviations SEM « Scanning Electron Microscopy » de son nom anglais. Cette analyse sert à déterminer la taille des particules et la porosité des adsorbants (Thakur et al., 2016). L'analyse MEB a été réalisée pour tous les adsorbants avant et après modifications au Centre d'Instrumentation Scientifique (CIS) de l'Université de Jaen (Espagne) utilisant un métalliseur Polaron E5000.

Sur les **figures 2.6, 2.7 et 2.8** sont représentés les clichés MEB des adsorbants préparés. On voit sur la **figure 2.6** (a1 et a2) que l'argile purifiée présente un aspect essentiellement feuilleté et que les particules de la bentonite exhibent une microstructure pétaoloïde caractéristique des minéraux argileux de type smectite. Sur la **figure 2.6** (b1 et b2) qui représente les clichés MEB de la bentonite activée organophile, on observe qu'après l'organophilisation l'aspect feuilleté disparaît un peu et donne une structure plus compacte et plus condensée. Les billes d'alginate (**figure 2.6** (c1 et c2)) présentent une surface lisse et la structure est homogène avec une porosité de surface régulière. Ces billes se présentent sous forme sphérique et uniforme. La surface de la bille pour un grossissement de 100 kx permet d'apprécier le niveau de rugosité de l'alginate. La même chose a été observée par d'autres auteurs (Pasparakis et al., 2006 ; Benhouria et al., 2015).

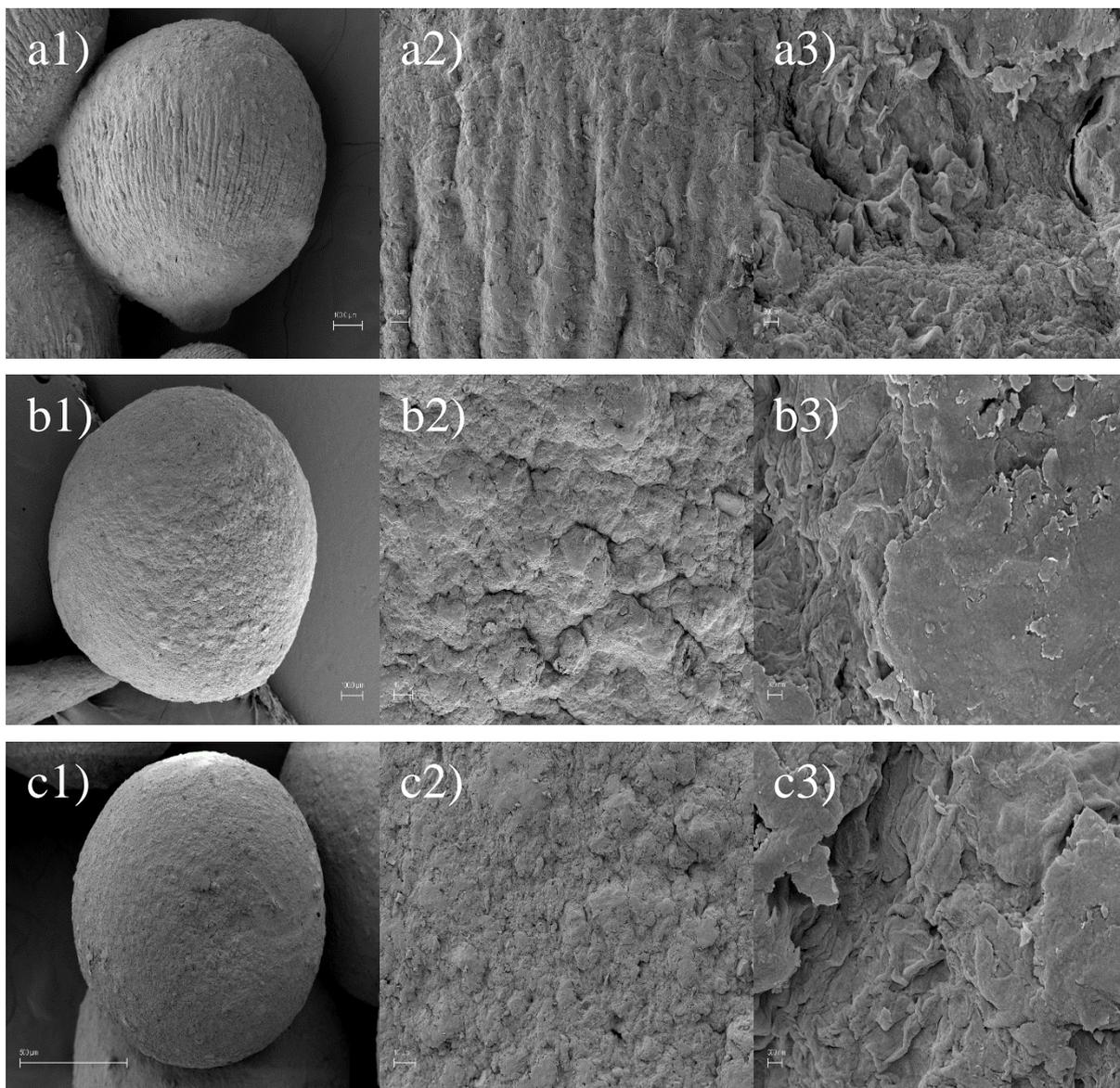
Sur les **figures 2.7 et 2.8** on voit que la surface des billes composites BentP/AS et BentAO/AS avec les différents rapports devient hétérogène et rugueuse provoquée par de nombreux enfilements sur les billes de tous les composites.



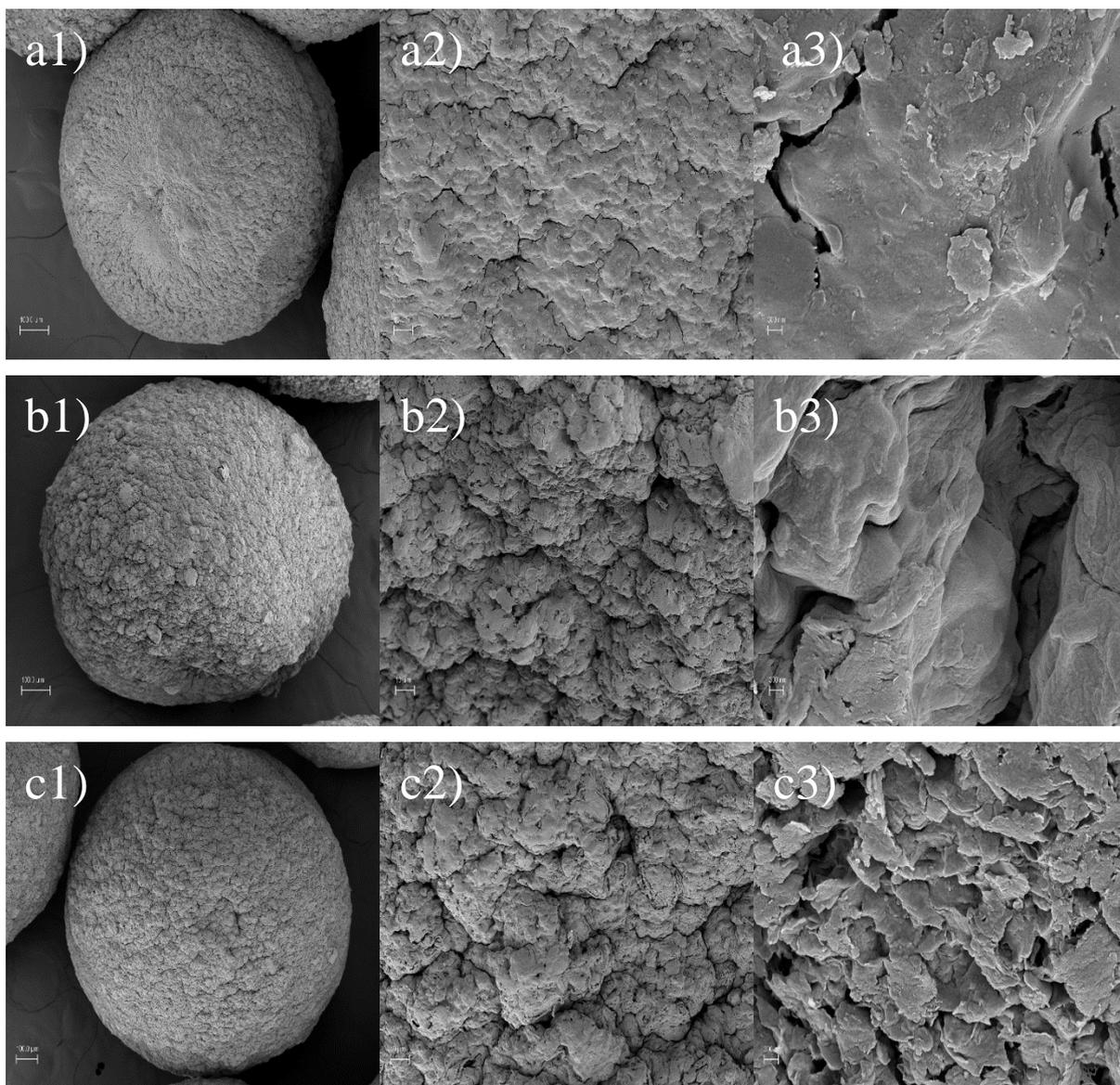
**Figure 2.6.** Clichés de microscopie électronique à balayage : a1) et a2) argile purifiée à 50 kx et 100 kx de résolution respectivement, b1) et b2) argile activée organophile à 50 kx et 100 kx de résolution respectivement, c1) et c3) bille d'alginate de sodium à 4kx et 100 kx de résolution respectivement.

Les surfaces comportent une multitude de cavités dues à la présence de la poudre d'argile. En plus le niveau d'hétérogénéité et de porosité augmentent avec l'augmentation du rapport d'argile dans l'alginate. On observe une structure similaire à celle d'une éponge avec

de nombreuses alvéoles. L'argile semble parfaitement dispersée dans les billes d'alginate. La surface des billes de bentonite-alginate est moins poreuse que la surface de la bentonite seule. Comparant les images des BentP/AS et BentAO/AS on voit que les premiers sont un peu lisses que les deuxièmes.



**Figure 2.7.** Clichés de microscopie électronique à balayage : a1), a2) et a3) BentP/AS 1/1 à 600x, 4000x et 100 kx respectivement ; b1), b2) et b3) BentP/ AS 2/1 à 600x, 4000x et 100 kx respectivement ; c1), c2) et c3) BentP/AS 3/1 à 600x, 4000x et 100 kx respectivement.



**Figure 2.8.** Clichés de microscopie électronique à balayage : a1), a2) et a3) BentAO/AS 1/1 à 600x, 4000x et 100kx respectivement ; b1), b2) et b3) BentAO/AS 2/1 à 600x, 4000x et 100kx respectivement ; c1), c2) et c3) BentAO/AS 3/1 à 600x, 4000x et 100kx respectivement.

### 2.3.3. Détermination du point isoélectrique (pH<sub>pzc</sub>)

La méthode de détermination du point isoélectrique utilisée consiste à ajouter 50 mg d'argile à 50 ml d'eau distillé à des pH allant de 2 à 12 (On ajuste les pH avec des solutions de HCl 0.1 M et de NaOH 0.1M). La suspension est alors agitée pendant 24 heures au bout desquelles on mesure son pH final (pH<sub>f</sub>). Le point isoélectrique est déterminé en traçant pH<sub>f</sub>-pH<sub>i</sub> en fonction du pH<sub>i</sub>. A titre illustratif, la **figure 2.9** présente les courbes montrant les points isoélectriques de quelques adsorbants.

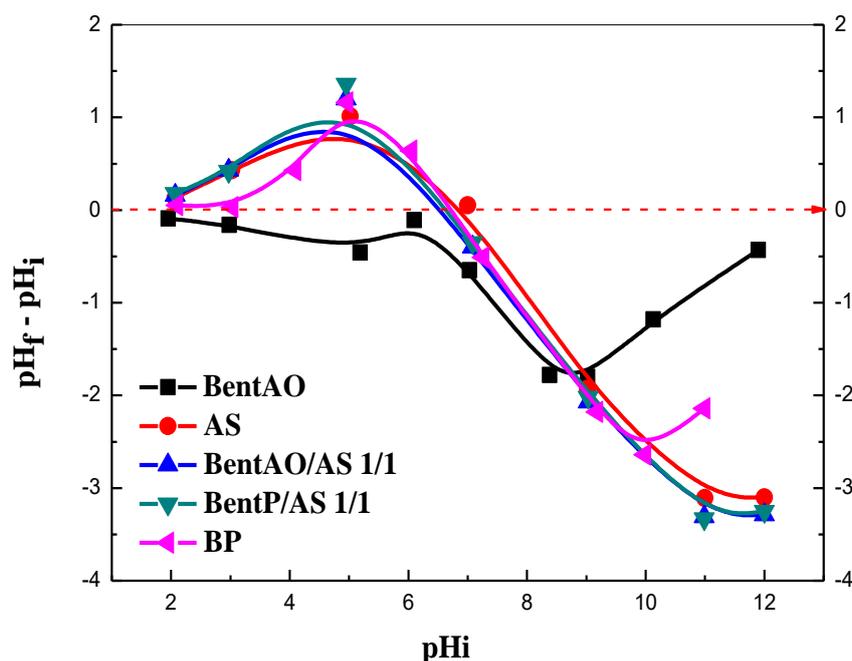


Figure 2.9. Points isoélectrique de quelques adsorbants.

Les résultats tirés de la **figure 2.9** sont donnés dans le **tableau 2.5**. Le  $pH_{PZC}$  (point de charge nulle) est le pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Si le pH de la solution est inférieur au  $pH_{PZC}$  de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès d'ions  $H^+$  et le support devient un échangeur anionique. Alors que si le pH de la solution est supérieur au  $pH_{PZC}$  les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions  $OH^-$  de la solution et le support devient échangeur cationique. L'équation qui traduit ces phénomènes se présente comme suit :

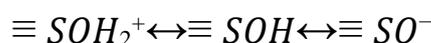


Tableau 2.5. Les points isoélectriques des quelques matériaux étudiés.

Adsorbants	$pH_{PZC}$
BentP	6,7
BentAO	6
BentP/AS 1/1	6,64
BentAO/AS 1/1	6,5
AS	7

D'après les résultats du tableau précédent, on voit que tous les adsorbants étudiés ont des surfaces pratiquement neutres

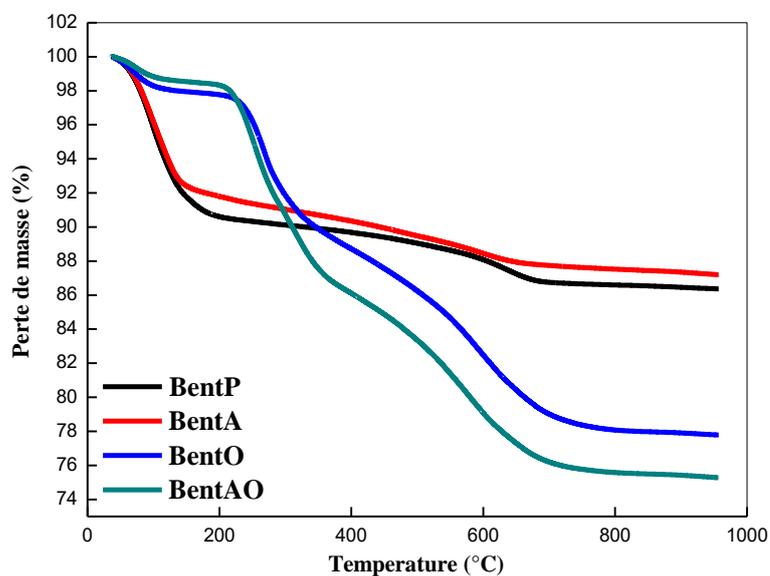
### 2.3.4. L'analyse thermogravimétrique

La perte de masse en fonction de la température pour les échantillons a été établie par un analyseur thermogravimétrique (TG), de modèle TGA-50H Shimadzu® Corp., sous atmosphère d'air et à une vitesse de chauffage de 10 °C /minute. L'intervalle de chauffage des échantillons est de 20 °C à 900 °C.

Sur les **figures 2.10, 2.11 et 2.12** nous avons représenté la perte de masse des échantillons en fonction de la température. Sur toutes les figures nous remarquons que pour tous les matériaux hydrophiles il y a deux pertes de masse très distinctes. La première perte de masse importante de 5,7% située entre 10 et 300 °C est attribuée à la perte de l'eau libre adsorbée sur la surface externe des échantillons, puis de l'eau intraparticulaire, de l'eau interagrégats et l'eau au niveau des espaces interfoliaires. La deuxième perte d'eau de 2,6 % entre 400 et 800 °C est attribuée à l'eau de constitution très liée à la structure de l'argile. L'alginate montre une perte de masse très importante (95 %) dans le domaine de température étudié par rapport aux matériaux argileux non encapsulés. La première perte de masse (20 %) située entre 10 et 200 °C est dû à la perte d'eau libre, la deuxième perte de masse et la plus importante (65 %) située entre 200 et 500 °C est dû à la perte de tous les composés organiques qui constituent l'alginate et la dernière perte de masse (15 %) qui commence à 600 °C montre la calcination et la destruction du squelette de l'alginate.

Contrairement aux bentonites hydrophiles qui présentent deux pertes de masse principales, les bentonites organophiles BentO et BentAO présentent une perte de masse totale répartie sur quatre étapes. La première perte de masse de 3,29 % située entre 25 °C et 150 °C est attribuée à la perte d'eau physisorbée (eau libre), cette perte d'eau représente la moitié de l'eau physisorbée dans les échantillons hydrophiles. La deuxième perte de masse de 21 % située entre 150 °C et 450 °C est attribuée à la perte des ions alkylammonium physisorbés, cette perte représente la plus grande partie des ions alkylammonium sur l'argile. La troisième perte de masse de 6,6 % située entre 450 °C et 630 °C est attribuée à la perte des ions alkylammonium situés dans les galeries interfoliaires de la bentonite. Cette perte représente la CEC spécifique de la bentonite. La quatrième perte de masse et qui est la dernière est due à la déhydroxylation de la structure de la bentonite. Cette perte d'eau de constitution est de 4,44 %. Au-delà de cette

dernière température, il se produit une décomposition du matériau avec une réaction entre les carbones organiques et l'oxygène (Yunfei et al., 2004).



**Figure 2.10.** Analyse thermogravimétrique de la BentP ; BentA ; BentO et BentAO.

Sur les **figures 2.11 et 2.12** où est représentée l'analyse thermogravimétrique des échantillons encapsulés, on s'aperçoit que la perte de masse de l'eau physisorbée n'est pas la même pour tous les échantillons. La perte de masse est d'autant plus grande que le pourcentage d'argile dans l'échantillon est faible. La plus grande perte de masse est pour l'échantillon BentP/AS 1/1.

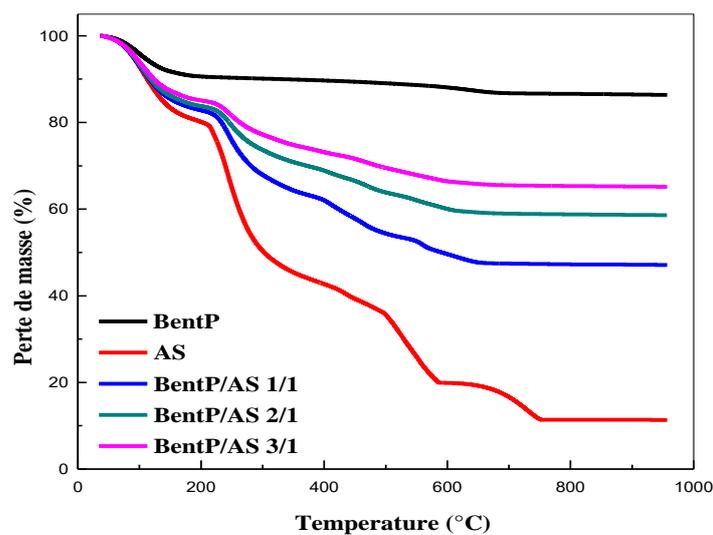


Figure 2.11. Analyse thermogravimétrique de la BentP; BentP/AS 1/1; BentP/AS 2/1; BentP/AS 3/1 et AS.

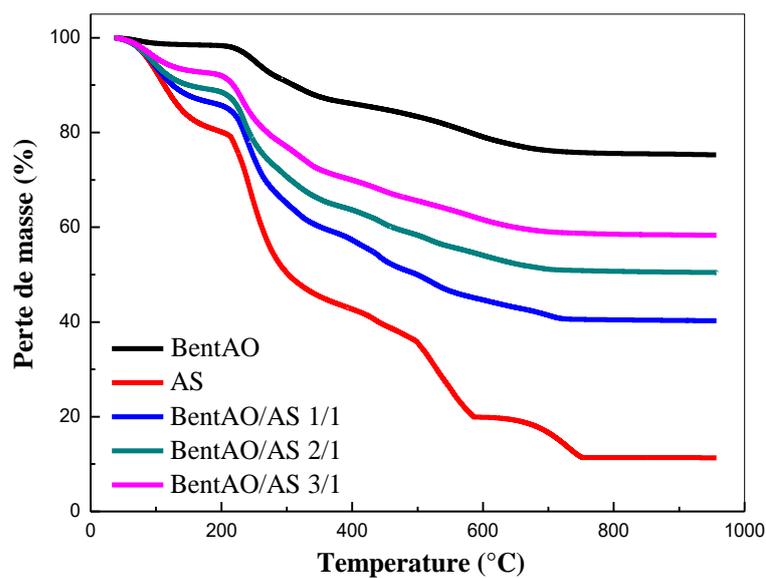


Figure 2.12. Analyse thermogravimétrique de la BentAO; BentAO/AS 1/1; BentAO/AS 2/1; BentAO/AS 3/1 et AS.

### 2.3.5. Analyse infrarouge

L'analyse infrarouge ou Fourier Transform Infrared (FTIR) est réalisée par un spectrophotomètre d'IR par Transformée de Fourier FTIR Shimadzu 8400S. Cette analyse est

basée sur les bandes à différents nombres d'onde qui apparaissent dans le spectre infrarouge (IR) et qui représentent les différents types de liaisons dans un composé chimique. Ce nombre d'onde est directement proportionnel à l'énergie de la radiation dans le rang de l'infrarouge correspondant aux énergies de vibration de la liaison. Une liaison peut avoir divers modes de vibration en fonction du type de mouvement des atomes. Ces bandes d'absorption dans le spectre infrarouge d'une liaison sont unique dans leur longueur d'onde et leur forme. Un spectre IR est comme une « empreinte digitale » de la molécule, ce qui implique une technique appropriée pour identifier des composés organiques ou minéraux purs, mais pas pour les quantifier.

### A. Spectre infrarouge de la bentonite purifiée

La **figure 2.13** donne le spectre infrarouge de la bentonite purifiée. L'examen de ce spectre donne les bandes d'absorption suivantes :

- La bande d'absorption à  $3623\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence des groupements OH liés aux cations octaédriques Al (Al-OH-Al) et la bande à  $3440\text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations de valence OH-Fe<sup>3+</sup> qui élargit la bande d'absorption. A cela se superpose la bande de valence de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires qui recouvre partiellement la bande des hydroxydes réticulaires du réseau dans la région  $3400\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ .
- La bande située à  $1648\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformations de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires.
- Les bandes d'absorption allant de  $1000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des ions octaédriques substitués aux groupes hydroxyles et la bande intense observée à  $1038\text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations de valence de la liaison Si-O dans le plan.
- Les bandes à  $915, 845, 797, 625, 520$  et  $466\text{ cm}^{-1}$  observées dans le spectre de la bentonite sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-Al, Si-O-Al, cristobalite, Al-OH-Mg, Si-O-Mg et Mg-OH ([Zaghouane-Boudiaf et Boutahala, 2011 \(b\)](#)).

### B. Spectre infrarouge de la bentonite activée

Comme le montre la **figure 2.13**, l'attaque acide à provoquer beaucoup de changement dans le spectre de la bentonite purifiée. Toutes les bandes que nous observées sur le spectre de la bentonite purifiée voient leur intensité diminuée dans le spectre de la bentonite activée. La bande située à  $3623\text{ cm}^{-1}$  garde la même fréquence que sur la bentonite purifiée, mais son intensité diminue considérablement. Au contraire, celle située à  $3440\text{ cm}^{-1}$  diminue d'intensité et shift vers les basses fréquences à  $3433\text{ cm}^{-1}$ . Ce phénomène s'explique par le fait que le

lessivage des cations de substitutions octaédriques entraîne une perte d'eau qui sont liés aux groupements hydroxyles. Les bandes allant de 1000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  ont, soit diminuée d'intensité ou ont complètement disparues sur le spectre de la bentonite activée. Ceci est dû à la dissolution de Fe, Mg et Al provoquée par l'attaque acide (Zaghouane-boudiaf et Boutahala, 2011 (c) ; Tyagi et al., 2006).

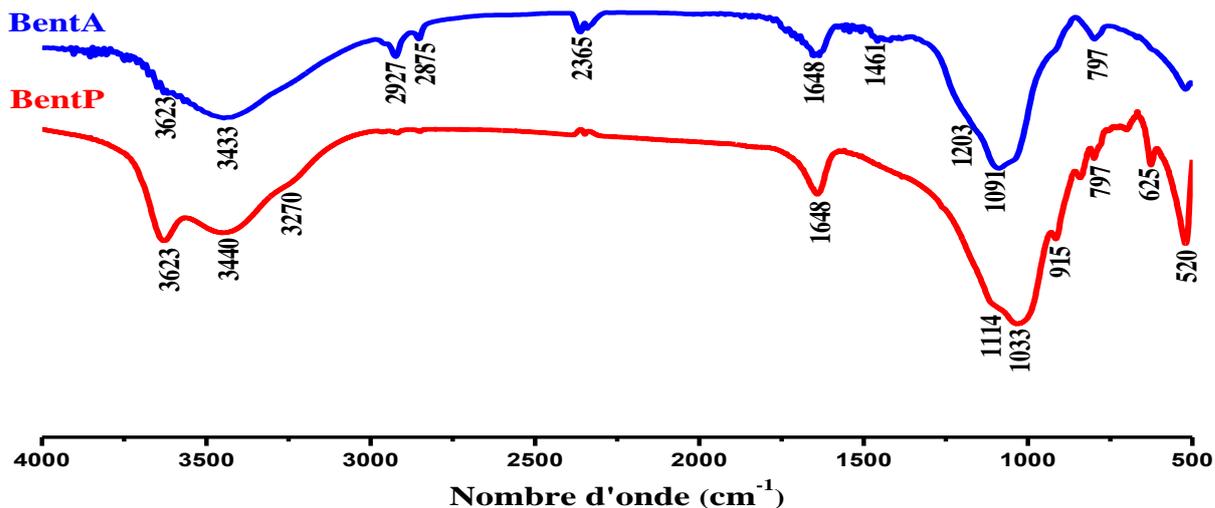


Figure 2.13. Spectre infrarouge de la bentonite purifiée et de la bentonite activée.

### C. Spectres infrarouge des bentonites organophiles

Sur la **figure 2.14**, nous avons représenté les spectres infrarouges des bentonites organophiles (BentO et BentAO). L'objectif recherché par l'insertion des tensioactifs dans les espaces interfoliaire des argiles, est d'avoir un espacement adéquat et surtout pour rendre le support plus hydrophobe et très organophile de façon à augmenter l'affinité du support pour les milieux organiques. Nous allons donc analyser le spectre en mettant en évidence le rôle des surfactants sur l'absorption de l'eau et par conséquent sur l'hydrophobie des minéraux argileux.

A partir des spectres donnés sur la **figure 2.14** on voit qu'il y a de nouvelles bandes d'adsorption qui sont appropriés au tensioactif. Les bandes situées à 2926 et 2929 et à 2850 et 2851  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de valence asymétriques  $\nu_{as}$  et symétriques  $\nu_s$  du groupe  $\text{CH}_2$ . La bande de valence de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires dans la région 3400 à 3700  $\text{cm}^{-1}$  diminue d'intensité dans les spectres des matériaux organophiles et la bande située à 1640  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations de déformation de l'eau d'hydratation des cations

interfoliaires diminue également d'intensité témoignant d'une hydrophobie des matériaux organophiles.

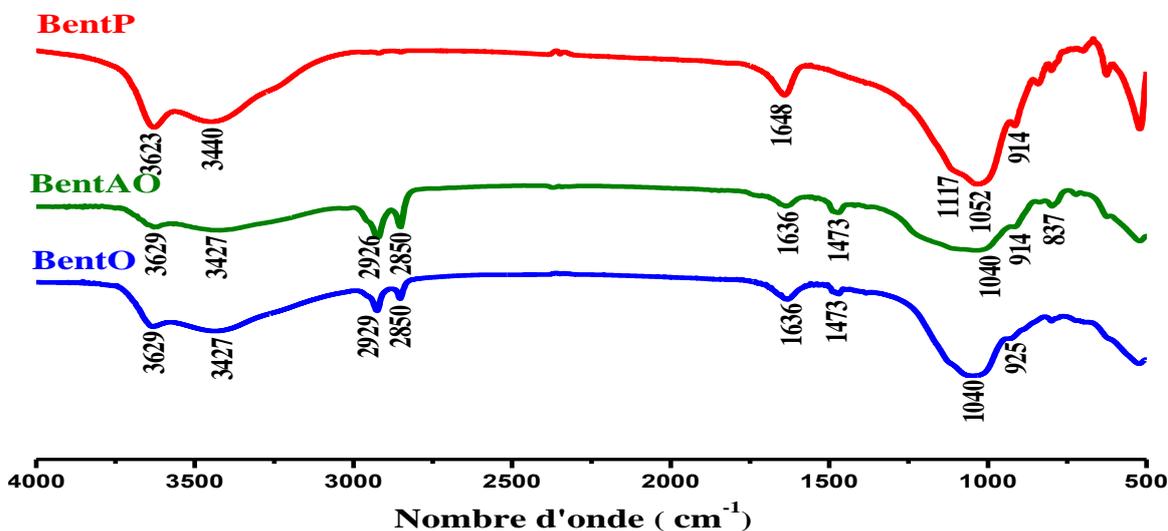


Figure 2.14. Spectre infrarouge des bentonites organophiles.

### D. Spectres infrarouge de l'alginate de sodium AS et du composite alginate-bentonite purifiée BentP/AS 2/1

Sur la **figure 2.15** sont présentés les spectres d'absorption infrarouge de la bentonite purifiée BentP, des billes d'alginate AS et des billes mixtes BentP/AS 2/1 et sur **la figure 2.16** les spectres d'absorption infrarouge des billes mixtes BentAO/AS 3/1 et des billes d'alginate AS.

De fortes et larges bandes à  $3416\text{ cm}^{-1}$  sont observées dans le cas de l'alginate incluant ou non des argiles. Elles correspondent à la vibration de valence des groupements OH caractéristiques des polysaccharides naturels.

Le spectre des billes mixtes BentP/AS 2/1 et BentAO/AS 3/1 fait apparaître un ensemble de bandes à  $1623$  et à  $1428\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la liaison carboxylate asymétrique/symétrique et à  $1118\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la vibration de liaison -C-O du groupe éther. Ces bandes sont attribuées à l'alginate. Les bandes à  $1034\text{ cm}^{-1}$  (vibration de liaison Si-O-Si),  $525\text{ cm}^{-1}$  et  $465\text{ cm}^{-1}$  (liaison Si-O) sont attribuées à la structure de la bentonite. D'après ces résultats, nous

pouvons donc déduire qu'il n'y a pas de réaction entre les deux matériaux, la bentonite purifiée et l'alginate, qui conservent leurs principaux groupes fonctionnels (Benhouria et al., 2015).

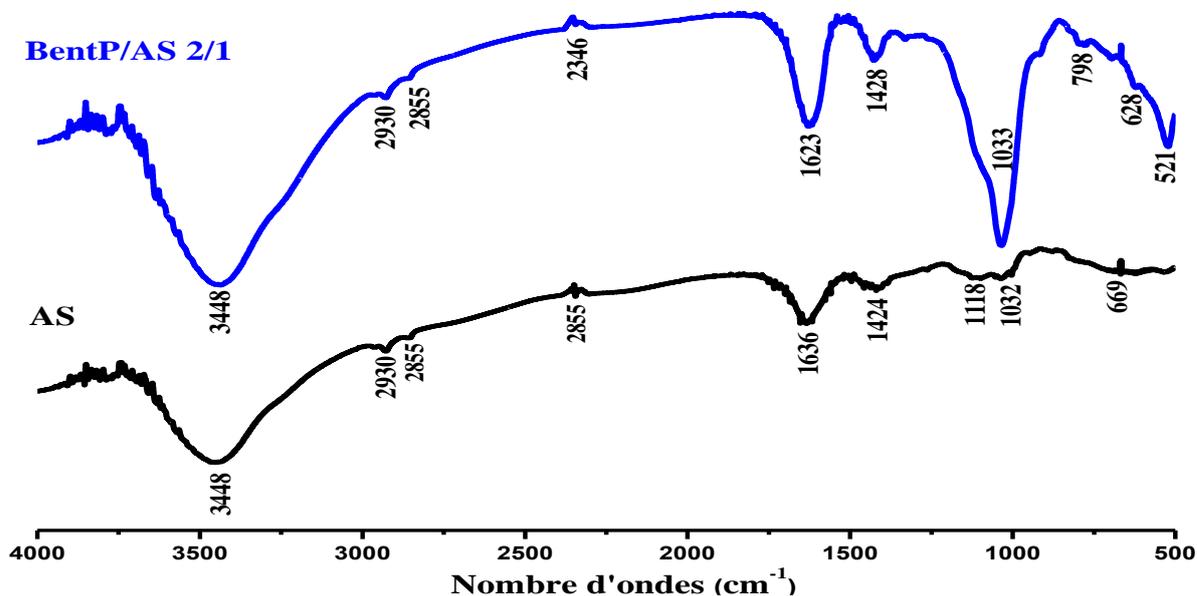


Figure 2.15. Spectres infrarouge des billes d'alginate AS et les billes mixtes alginate-argile BentP/AS 2/1.

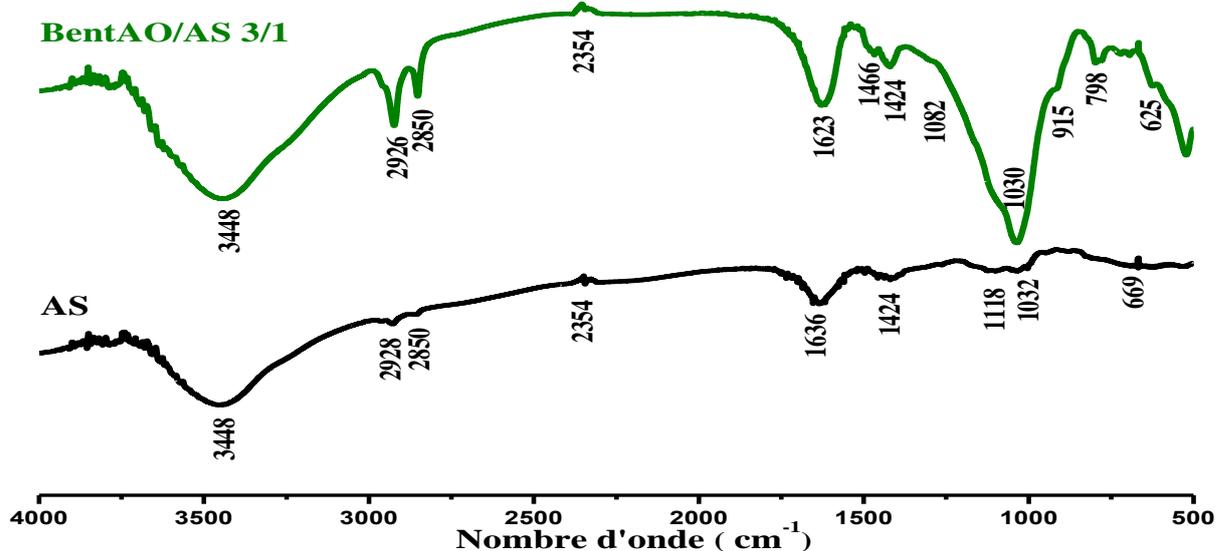
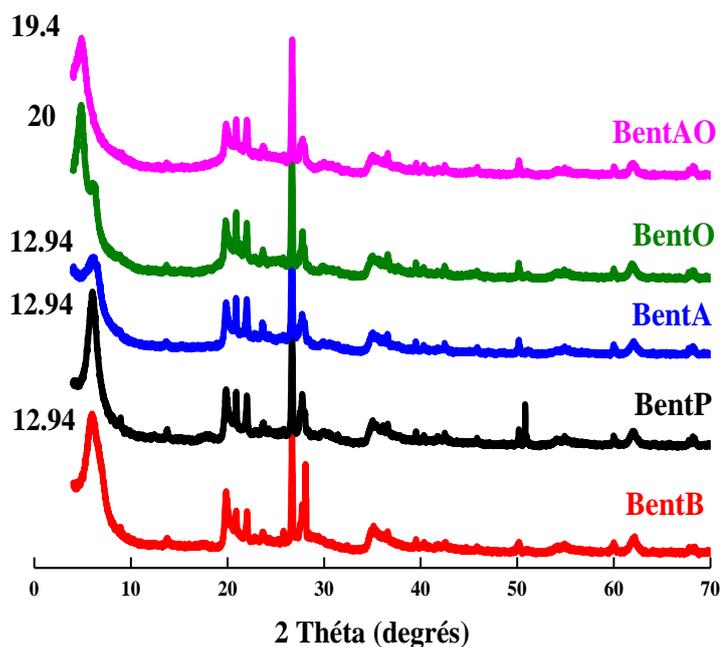


Figure 2.16. Spectres IRTF de l'alginate AS et du composite argile-alginate BentAO/AS 3/1.

### 2.3.6. Analyse par diffraction des rayons X

Le diffractogramme de rayons X a été obtenue en utilisant un diffractomètre Philips®PW 1710 (Philips, Pays-Bas), équipé de fissure automatique, radiation  $\text{CuK}\alpha$  et monochromateur en graphite. Il explore la zone  $2\theta$  située entre  $3^\circ$  et  $40^\circ$ , à une vitesse de balayage de  $6^\circ/\text{min}$ , la tension est de 40 kV, intensité 40 MA et un temps constant de 2 s. Les données de la diffractométrie ont été enregistrées et analysées à l'aide du programme XPOWDER® (Martin-Ramos, 2004).

Les **figures 2.17, 2.18 et 2.19** montrent les différents spectres DRX des matériaux préparés. Sur la **figure 2.17** nous avons représenté en présence de la bentonite naturelle les spectres des échantillons bentonite purifiée (BentP), bentonite activée (BentA), bentonite organophile (BentO) et enfin bentonite activée organophile (BentAO). L'examen de ces diffractogrammes montre une valeur du  $d_{001}$  égale à  $12,94 \text{ \AA}$  pour  $2\theta$  égal à  $6,84^\circ$ . Cette valeur correspond à l'espace interfoliaire de la bentonite naturelle ou purifiée. Ces spectres montrent aussi que la bentonite purifiée (BentP) après activation à l'acide sulfurique, a subi des transformations dans sa structure. Le spectre de la BentA montre une diminution de l'intensité de la plupart des pics de diffraction dans la bentonite purifiée (BentP) et particulièrement le pic à  $d_{060}$  ce qui montre qu'effectivement l'attaque acide a provoqué une dissolution partielle du fer contenu dans les sites octaédriques de la bentonite. Ce résultat a été trouvé par d'autres d'auteurs (Eren et al., 2008).



**Figure 2.17.** Spectres de diffraction des rayons X de BentN; BentP ; BentA ; BentO et BentAO.

Sur la **figure 2.17** on remarque aussi que le pic  $d_{001}$  attribué à la BentO s'est déplacé vers les faibles angles pour  $2\theta$  égal à  $4,52^\circ$ . Ce pic paraît bien défini, avec une intensité relativement importante. Ceci montre une bonne insertion du tensioactif. La phase obtenue est homogène et relativement dense avec une faible distribution des espaces interfoliaires. Ce premier pic donne une distance interfoliaire de  $20 \text{ \AA}$ . Le spectre de diffraction des rayons X de la BentAO donné sur cette figure montre que le premier pic s'est déplacé vers les faibles angles  $2\theta$ . La distance interfoliaire obtenue pour l'angle  $2\theta$  égal à  $4,64^\circ$  est de  $19,4 \text{ \AA}$  montrant qu'effectivement le tensioactif s'est bien inséré dans l'espace interfoliaire de la BentA.

Sur les **figures 2.18** et **2.19** sont représentés les spectres des matériaux encapsulés et celui de l'alginate. Le spectre de l'alginate est amorphe, faible en raies. Par contre les spectres des matériaux encapsulés montrent des spectres avec des distances interfoliaires quasiment identiques à celles observées pour les matériaux non encapsulés. Ceci montre que l'alginate n'a fait qu'enrober les argiles et qu'il n'y a pas d'insertion de l'alginate dans les espaces interfoliaires.

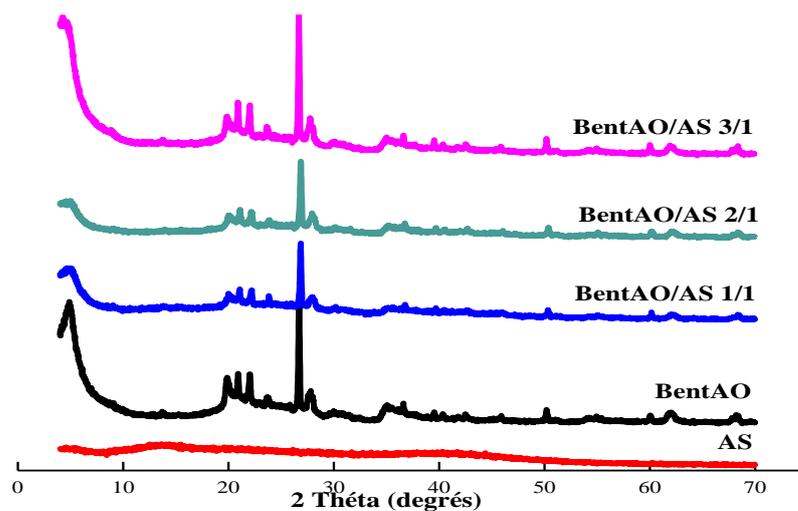


Figure 2.18. Spectres de diffraction des rayons X de BentAO; BentAO/AS 1/1; BentAO/AS 2/1; BentAO/AS 3/1 et AS.

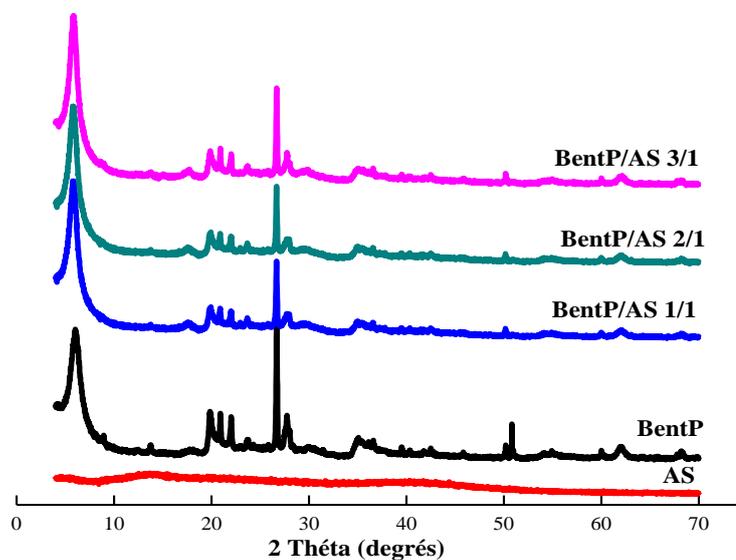


Figure 2.19. Spectres de diffraction des rayons X de BentP; BentP/AS 1/1 ; BentP/AS 2/1; BentP/AS 3/1 et AS.

## 2.4. Conclusion

L'étude de la caractérisation nous a permis de mettre en évidence beaucoup de propriétés importantes des argiles, et des argiles encapsulées. Elle nous a donc permis de mieux

---

## Chapitre 2 Synthèse et caractérisation physico-chimique des adsorbants

---

les connaître et donc de mieux les utiliser dans la purification des eaux polluées par des matières organiques. Dans cette partie conclusion il nous paraît nécessaire de mettre en relief les différents résultats obtenus dans cette caractérisation.

Les résultats diffractométriques et infra-rouge ont bien mis en évidence l'insertion du tensioactif pour tous les échantillons organophiles. Les valeurs des espacements interlamellaires  $d_{001}$  sont très importantes et ne changent pas après l'encapsulation des matériaux avec l'alginate.

L'analyse BET de la bentonite activée a montré que l'attaque acide provoque un changement important du matériau. En effet la dissolution par attaque acide des cations octaédriques comme le Fer, l'Aluminium et le Magnésium, crée une grande porosité dans le matériau et donne des surfaces spécifiques très grandes. Par contre les surfaces spécifiques des matériaux organophiles et des matériaux encapsulés sont très faibles. Ceci est dû particulièrement au tensioactif et à l'enrobage des matériaux qui bloquent tous les pores et ne laissent pas l'accès à l'azote pendant l'analyse.

L'analyse thermogravimétrique a montré que le départ du tensioactif ne se fait qu'à partir de 250 °C. Pour leur utilisation dans l'adsorption, on peut dire que les bentonites organophiles sont thermiquement stables, de plus les molécules alkylammonium sont difficilement échangeables lorsqu'ils sont en présence d'autres ions. Les différents résultats de caractérisation obtenus vont nous permettre de mieux comprendre le phénomène de l'adsorption et de comprendre les mécanismes qui sont impliqués au cours du processus.

# **Chapitre 3**

## ***Etude de l'effet des paramètres sur l'adsorption***

## Chapitre 3 : Etude de l'effet des paramètres sur l'adsorption

Dans ce chapitre l'étude du processus d'adsorption du bleu de méthylène et du méthyle orange a été faite en système discontinue « batch », en utilisant des argiles naturelles et modifiées, provenant de la bentonite algérienne du gisement de Maghnia dans l'Ouest de l'Algérie. L'effet des variables qui interviennent dans le processus sont étudiés : trois variables qui sont le pH de la solution, la dose de l'adsorbant en solution et la température du milieu. En premier lieu, l'effet de chacune de ces variables dans le processus d'adsorption est étudié indépendamment, puis étudié conjointement pour le cas du processus BM-BentP/AS 3/1 et MO-BentP/AS 3/1. L'influence de chaque variable et l'interaction entre elles sur les deux processus sélectionnés sont analysées par une analyse factorielle complète. Enfin, on obtient un modèle pour chaque processus étudié avec les variables significatives puis on sélectionne les conditions optimales pour les deux processus.

### 3.1. Introduction

L'adsorption est un procédé complexe, impliquant une multitude de mécanismes (adsorption physique, échange d'ions, etc.). En conséquence, les mécanismes d'interaction entre les colorants et les adsorbants sont variés et parfois multiples. Par conséquent, il y a beaucoup de variables qui influent sur le processus d'adsorption des colorants.

Les variables qui influent sur le processus et qui ont déjà été étudiés par différents auteurs sont décrits ci-dessous.

- **La taille de particules :** ce paramètre est l'un des plus étudiés par les auteurs dans le processus l'adsorption. La plupart des auteurs affirment que la capacité d'adsorption augmente à mesure que diminue la taille des particules. Cependant, nous devons également garder à l'esprit qu'une taille trop petite des particules conduit à des problèmes opérationnels, tels que la perte de pression accrue ou la nécessité d'une étape de centrifugation pour séparer le matériau. Pour cette thèse il a été sélectionné de travailler avec un diamètre de particule inférieure à 125  $\mu\text{m}$  pour les poudres et de 1 à 2 mm pour les billes composites argile/alginate.
- **Le pH de la solution:** le pH de la solution est l'un des facteurs les plus influents sur l'adsorption des colorants (Benhouria et al., 2015 ; Gomri et al., 2016). En général, afin de

maximiser la capacité d'adsorption d'un adsorbant, il est nécessaire de faire une étude préliminaire pour choisir le pH optimal, car cela dépendra du couple colorant-adsorbant étudié. Cette thèse a choisi de tester une gamme de pH entre 2 et 12.

- **Le temps d'équilibre** : l'évaluation de l'effet du temps de contact est nécessaire pour atteindre l'équilibre du système. L'adsorption est généralement complète dans un intervalle de temps faible. L'équilibre est atteint en quelques minutes pour les poudres et en quelques heures pour les composites argile-alginate.
- **La température** : il a été observé que la température influence légèrement le processus l'adsorption des colorants anioniques ou cationiques (Djebri et al., 2016 ; Rocher et al., 2008). La dépense d'énergie n'est pas favorable économiquement. Ainsi, la plupart des auteurs travaillent à température ambiante afin de minimiser les coûts d'exploitation (Rocher et al., 2008). Pour la même raison, nous avons choisi de travailler à une température ambiante qui est généralement de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  au laboratoire.
- **La méthode de contact** : les interactions entre adsorbant et colorant sont différentes en fonction du contact. En principe, il y a deux méthodes de contact différentes, la première est en discontinu, où l'adsorbant et la solution sont mis en contact pendant un certain temps et ensuite séparés. Cette méthode est divisée en deux autres méthodes, l'une avec agitation et l'autre sans agitation. La deuxième méthode est en continu, dans lequel la solution passe à travers un lit fixe de l'adsorbant en temps continu. Ces deux méthodes sont très différentes et il est donc important d'étudier les deux (Auta et Hameed, 2013 (a); Fu et al., 2015; Ataei-Germi et Nematollahzadeh, 2016). Cette thèse a été réalisée avec des expériences en discontinu, ce qui permet une meilleure compréhension du processus. Une fois que les conditions de fonctionnement sont sélectionnées, on passe à l'étude en colonne à lit fixe pour étudier d'autres paramètres du processus.
- **La concentration du colorant** : la concentration initiale du colorant a une influence directe sur la capacité d'adsorption, parce que le gradient entre la concentration initiale et la concentration à l'équilibre est la force motrice du processus, de sorte que quand ce gradient augmente, la capacité d'adsorption à l'équilibre augmente aussi. Cependant, il existe une concentration à partir de laquelle la capacité d'adsorption ne peut plus augmenter. Pour assurer l'atteinte de la concentration limite du processus d'équilibre, on a travaillé dans une plage de concentration de 10 à 3000 mg/L.
- **La concentration en adsorbant** : la majorité des études réalisés sur l'effet de la masse de l'adsorbant en discontinu concluent que le pourcentage de l'élimination des polluants

augmente avec l'augmentation de la quantité de matériau utilisé (Sadaf et Nawaz-Bhatti, 2014), jusqu'à une valeur critique dans laquelle une augmentation de la dose n'a plus d'effet sur le processus. Toutefois, tenant en compte le faible coût des matériaux utilisés dans cette thèse, ainsi que les résultats obtenus dans les études précédentes (Benhouria et al., 2015), une concentration d'adsorbant constante de 1 g/L de solution a été choisie pour toutes les expériences.

Dans l'étude de l'adsorption que ce soit en processus continu ou discontinu nous devons tenir en compte que l'influence de chaque variable n'est pas indépendante du reste des variables, mais elles sont tous liées. Il existe de nombreux auteurs qui ont étudié l'influence des variables sur la capacité d'adsorption de façon indépendante, mais peu ont fait l'étude de manière conjointe. En ce sens, le plan factoriel apparaît. Il est défini comme l'étude conjointe des effets de divers facteurs qui peuvent influencer sur une réponse. De cette façon, nous pouvons étudier la capacité d'adsorption en fonction de plusieurs variables conjointement, et donc d'étudier l'influence de chacune d'elles sur le reste. En factoriel, il est entendu que dans chaque essai de l'expérience sont étudiés toutes les combinaisons possibles des niveaux de facteurs étudiés. La conception statistique des expériences fournit une grande variété de stratégies expérimentales qui sont optimales pour générer l'information recherchée. Une de ces stratégies est le plan factoriel complet  $n^k$ . Il décrit les expériences les plus appropriées pour connaître simultanément quel effet ont les  $k$  facteurs sur une réponse particulière. Ces expériences sont planifiées de manière à faire varier conjointement de nombreux facteurs.

Dans cette thèse, il a été choisi d'étudier une conception factorielle complète. La conception expérimentale a de nombreuses applications dans le domaine de l'adsorption (Auta et Hameed, 2011 ; Park et al., 2011 ; Safa et Bhatti, 2011 ; Marzouk Trifi, 2013). En plus d'expliquer l'effet interactif entre les paramètres, elle détermine les facteurs importants dans le processus. Cela conduit à une amélioration des performances, car elle réduit le nombre de variables du processus étudié. En outre, cette technique statistique permet également l'optimisation du processus.

La première partie de ce chapitre analyse l'effet de différents paramètres dans le processus d'adsorption et en ce terme, l'effet de trois variables : le pH de la solution, la masse de l'adsorbant et la température du milieu. Nous gardons à l'esprit que toutes ces variables sont affectées les unes par les autres, à savoir, leur influence n'est pas indépendante des autres variables impliquées, mais elles sont tous liées. Par conséquent, la deuxième partie du chapitre se concentre sur un plan factoriel complet à trois facteurs-deux niveaux (08) sur la BentP/AS

3/1 afin d'analyser les variables significatives, et les interactions entre elles et d'optimiser le processus d'adsorption de BM-BentP/AS 3/1 et MO-BentP/AS 3/1 dans un système discontinu.

## **3.2. Matériel et Méthodes**

### **3.2.1. Préparation et analyse de solutions du BM et du MO**

Les solutions de bleu de méthylène (BM) et de méthyl orange (MO) ont été préparées par faire ajouter des quantités prédéterminées de leurs poudres dans l'eau distillée. Pour cela, une solution mère de 1000 mg/L, a été préparé et à partir de cela, des différentes solutions aux concentrations désirées ont été préparés. Un échantillon initial de chacune des solutions préparées ont été pris avant l'expérience pour mesurer avec précision la concentration initiale de ceux-ci (et pour vérifier aussi la concentration de travail).

La détermination de la concentration du BM et du MO des échantillons a été effectuée en utilisant un spectrophotométrie UV-Visible (Shimizu Spectrophotomètre UV-Vis 1700) à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{max}$ , 664 nm et 464 nm pour le BM et le MO respectivement.

Tenant en compte que la plage linéaire de mesure du spectrophotomètre pour les deux colorants est de 1 à 10 mg/L, les échantillons obtenus dans chaque essai doivent être diluée de telle sorte que la concentration se situe dans la gamme de l'équipement. Celle-ci permet de mesurer directement les densités optiques de chaque solution permettant l'accès aux différentes concentrations en utilisant la courbe d'étalonnage. Toutes les mesures ont été effectuées trois fois, avec une valeur moyenne.

Pour obtenu la courbe d'étalonnage, nous préparons une solution mère de concentration (10 mg/L) du BM ou du MO à partir de laquelle nous préparons une série de solutions de concentrations connues de 1 à 10 mg/L (par dilutions successives) à pH naturel, par la suite elles seront analysées par spectroscopie UV-Visible qui donne la variation de la densité optique en fonction des concentrations  $C_0$  (mg/L) des solutions aqueuses. On trace la courbe linéaire de densité optique en fonction de la concentration et on obtient l'équation d'étalonnage pour chaque colorant. Dans ce cas nous obtenons des droites linéaires avec des coefficients de corrélation de 0.999. Ces droites qui obéissent à la loi de Beer-Lamber et serviront à déterminer les concentrations inconnues des solutions après l'adsorption.

La loi de Beer-Lambert admet que la proportion de la lumière incidente par le milieu transparent est indépendante de l'intensité de la lumière. La loi de Lambert s'exprime par :

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{Eq.3.1}$$

Avec  $I_0$  et  $I$  les intensités de la lumière incidente et transmise respectivement et  $T$  est la transmittance souvent exprimée en %.

La loi de Beer admis que l'adsorption de la lumière est directement proportionnelle à la concentration du milieu. Une combinaison de ces deux lois donne la relation entre l'absorbance  $A$  (ou densité optique) et la concentration  $C$ .

$$A = \log \frac{I}{I_0} = -\log(T) = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Eq.3.2}$$

$A$  exprime l'absorbance (sans unité),  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $C$  est la concentration molaire de l'espèce adsorbée ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) et  $L$  est la longueur de la cuve ou trajet lumineux (généralement 1 cm).

### 3.2.2. Dispositif expérimental

Le but de ce chapitre est d'analyser les principales variables qui influent sur le processus d'adsorption et l'effet de modification et d'encapsulation de la bentonite. Le mode de fonctionnement choisi est en premier discontinu. Pour ce faire, l'installation d'un erlenmeyer de 100 mL contenant un barreau magnétique est placé sur une plaque d'agitation magnétique à une vitesse de 200 rpm à la température ambiante.

Pour réaliser les expériences, on introduit dans l'erlenmeyer un volume de 50 mL de concentration initiale 50 mg/L, du BM ou du MO, et une masse de 50 mg d'adsorbant, pour les bentonites BentP, BentA, BentO, BentAO, et les composites AS, BentP/AS 1/1, BentP/AS 2/1, BentP/AS 3/1, BentAO/AS1/1, BentAO/AS 2/1 et BentAO/AS 3/1. Les échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps bien définis pour un test de cinétique. Les densités optiques des concentrations du BM et du MO ont été déterminées par spectrométrie UV-Visible vis à leur longueur d'onde maximale. A partir de ces données, nous pouvons obtenir le pourcentage l'élimination du BM et du MO par l'adsorbant et la capacité d'adsorption de celui-ci à partir des équations suivantes :

$$R(\%) = \left( \frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100 \quad \text{Eq.3.3}$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Eq.3.4}$$

Où  $C_i$  est la concentration initiale du BM ou du MO en mg/L,  $C_e$  est la concentration du BM ou du MO à la fin de chaque expérience en mg/L,  $m$  est la quantité d'adsorbant utilisée

exprimée en g, V est le volume de la solution étudiée en L, R (%) est le pourcentage d'élimination du colorant et  $q_e$  est la capacité d'adsorption de chaque adsorbant en mg/g.

### **3.2.3. Etude des variables principales du processus**

#### **3.2.4.2. Effet du pH de milieu**

Le pH est l'un des facteurs qui ont le plus d'influence sur l'adsorption. Il existe différents pH optimaux pour chaque système d'adsorption étudié, car il dépend à son tour de nombreux autres facteurs tels que la forme dans laquelle les adsorbats sont présents et les sites actifs du matériau. Pour analyser l'effet du pH sur l'adsorption du BM ou du MO avec les matériaux préparés, nous avons réalisé des expériences avec six valeurs de pH : 2, 4, 6, 8, 10 et 12. Les tests ont été effectués sur une concentration initiale de BM et de MO préalablement sélectionnées (50 mg/L). Les autres paramètres sont restés constants, à savoir un temps de contact bien défini pour chaque adsorbant, une masse d'adsorbant de 50 mg, un volume de 50 mL et une température constante de 23 °C.

#### **3.2.4.3. Effet de la masse de l'adsorbant**

La masse de l'adsorbant est un paramètre important dans la détermination de la capacité d'adsorption. Pour cela une série d'expérience a été réalisée à différentes masses d'adsorbant (10, 50, 150 et 250 mg) pour une concentration de 50 mg/L de BM ou de MO au pH naturel de la solution du BM ou du MO (~ 6). La suspension est mise sous agitation à une vitesse constante de 200 rpm avec une température constante de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ .

#### **3.2.4.4. Effet de la température du milieu**

La température est un paramètre très important aussi dans le phénomène d'adsorption. Elle a deux grands effets sur le processus : le premier est qu'elle augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe de l'adsorbant et à l'intérieur des pores des particules à cause de la diminution de la viscosité de la solution et le deuxième est qu'elle augmente la solubilité de l'adsorbat. Pour observer l'effet de la température sur l'adsorption du BM et du MO sur les matériaux préparés, des expériences ont été faites à des températures de 12, 23, 35 et 45°C en utilisant une masse de 50 mg d'adsorbant dans 50 mL de solution de concentration 50 mg/L de BM ou de MO. Le mélange obtenu a été agité pendant le temps de contact trouvé dans la cinétique pour chaque matériau adsorbant.

### **3.2.4. Etude conjointe des variables du processus : analyse factorielle**

D'après les isothermes d'adsorption décrits dans le chapitre quatre, on a trouvé que la BentP/AS 3/1 est le meilleur adsorbant pour les deux colorants en même temps. Pour avoir une idée générale sur le processus d'adsorption des deux polluants nous avons choisi d'adopter un plan d'expérience sur le matériau BentP/AS 3/1. D'après l'étude de l'influence du pH sur le processus, il semble qu'à pH neutre ce matériau donne la meilleure capacité d'adsorption pour les deux colorants.

Pour étudier les variables du processus de manière conjointe et trouver les facteurs les plus influents sur le processus, on a effectué une analyse factorielle complète de trois facteurs et deux niveaux ( $2^3$ ) où le niveau est défini comme valeur maximum et valeur minimum du facteur et les facteurs sont au nombre de trois (03) qui sont le pH, la masse de l'adsorbant et la température. Pour cela, on a utilisé les pourcentages d'éliminations du BM et du MO de chacune des expériences dans la section 3.2.2 pour le BentP/AS 3/1 comme réponse. Un suivi systématique est structuré selon le schéma suivant :

1. Identification du domaine expérimental : en premier temps les variables ou les facteurs à étudier (ainsi que leurs niveaux) et d'autre part les effets ou les réponses à optimiser.
2. Construction de la matrice d'expériences et planification des expériences.
3. Réaliser les travaux expérimentaux au niveau du laboratoire.
4. Construction de la matrice des effets.
5. Analyse et interprétation des résultats.
6. Obtenir le modèle.
7. Optimisation.

Une continuation détaillée ci-dessous explique l'intérêt de chaque étape du suivi systématique dans l'analyse statistique en tenant en compte que la conception des expériences a été menée en parallèle avec les deux colorants étudiés. Par conséquent, les résultats sont présentés pour chaque colorant séparément.

#### **3.2.4.1. L'identification du domaine expérimental**

Il est nécessaire de sélectionner les variables, le domaine lui-même et les réponses à analyser. Tout d'abord, nous devons tenir en compte que les variables sont les facteurs à analyser et impliqués dans le processus : Le pH ( $X_1$ ), la dose de l'adsorbant en solution ( $X_2$ ) et la température du milieu ( $X_3$ ). Le domaine est l'ensemble des valeurs spécifiques prises pour chaque variable expérimentale sélectionnée. Ce domaine est exprimé par la valeur minimale et

maximale que peut prendre une variable et leur attribuer des valeurs codés -1, pour le niveau inférieur et +1 pour le niveau supérieur. Le **tableau 3.1** présente les trois facteurs expérimentaux et leur domaine choisi.

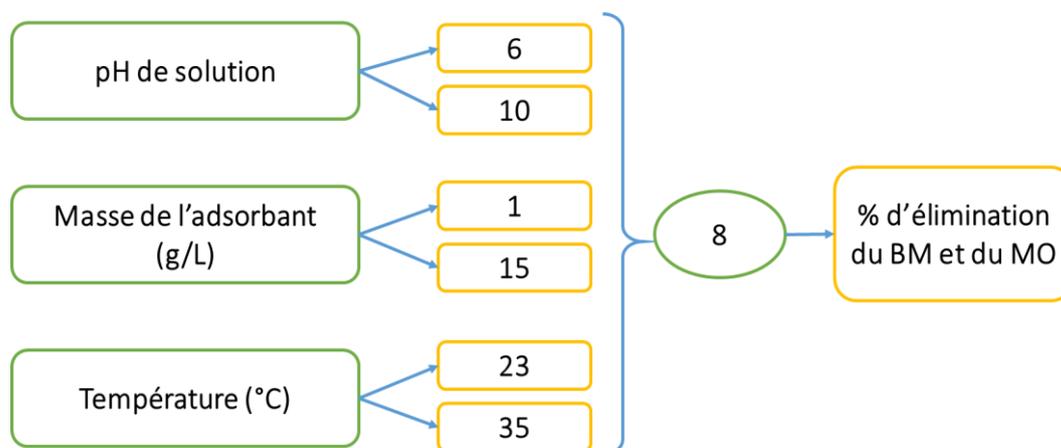
**Tableau 3.1.** Facteurs et domaine expérimental utilisé dans la conception d'expériences.

Facteur	Niveau	
	-1	+1
X <sub>1</sub> : pH	6	10
X <sub>2</sub> : masse, g/L	1	15
X <sub>3</sub> : température, °C	23	35

La réponse est un résultat mesuré expérimentalement. Il est donc une variable de sortie. Dans ce cas, une réponse a été analysée : le pourcentage d'élimination du BM ou du MO et notée Y.

### 3.2.4.2. Planification des expériences

Pour mener à bien l'analyse factorielle complète, un total de 08 ( $2^3$ ) expériences ont été menées. Dans la **figure 3.1** est schématisé le nombre total d'expériences menées en fonction du domaine expérimental choisi pour chaque variable.



**Figure 3.1.** Le nombre total d'expériences menées en fonction du domaine expérimental.

### **3.2.4.3. Réalisation des travaux expérimentaux**

Toutes les expériences nécessaires au cours de cette étude ont été menées avec des variables indépendantes. Dans cette section, le processus expérimental et le procédé de mesure de celle-ci sont décrit.

### **3.2.4.4. Construction de la matrice des effets**

La construction de la matrice des effets consiste à remplir la matrice du plan des expériences avec les résultats obtenues pour la réponse (pourcentage d'élimination du BM et du MO).

### **3.2.4.5. Analyse et interprétation des résultats**

Pour l'analyse des données, le logiciel "MINITAB® 17.1.0" a été utilisé. Ce logiciel est un outil d'analyse de données qui combine un large éventail de procédures analytiques et inclut des fonctionnalités avancées capables de fournir une analyse rigoureuse des résultats statistiques expérimentaux. Dans ce programme a été utilisé la procédure statistique "plan d'expériences, option : plan factoriel complet" afin d'analyser la signification de chaque variable indépendante et de leurs interactions. Ceci a été obtenu à partir du diagramme de Pareto qui donne les principaux effets et l'effet d'interactions. Enfin, avec les paramètres significatifs pour la réponse étudiée (BentP/AS 3/1) on obtient un modèle représentatif des données.

### **3.2.4.6. Optimisation**

Cette section d'optimisation du procédé on sélectionne les conditions de travail optimales pour chaque adsorbant choisi.

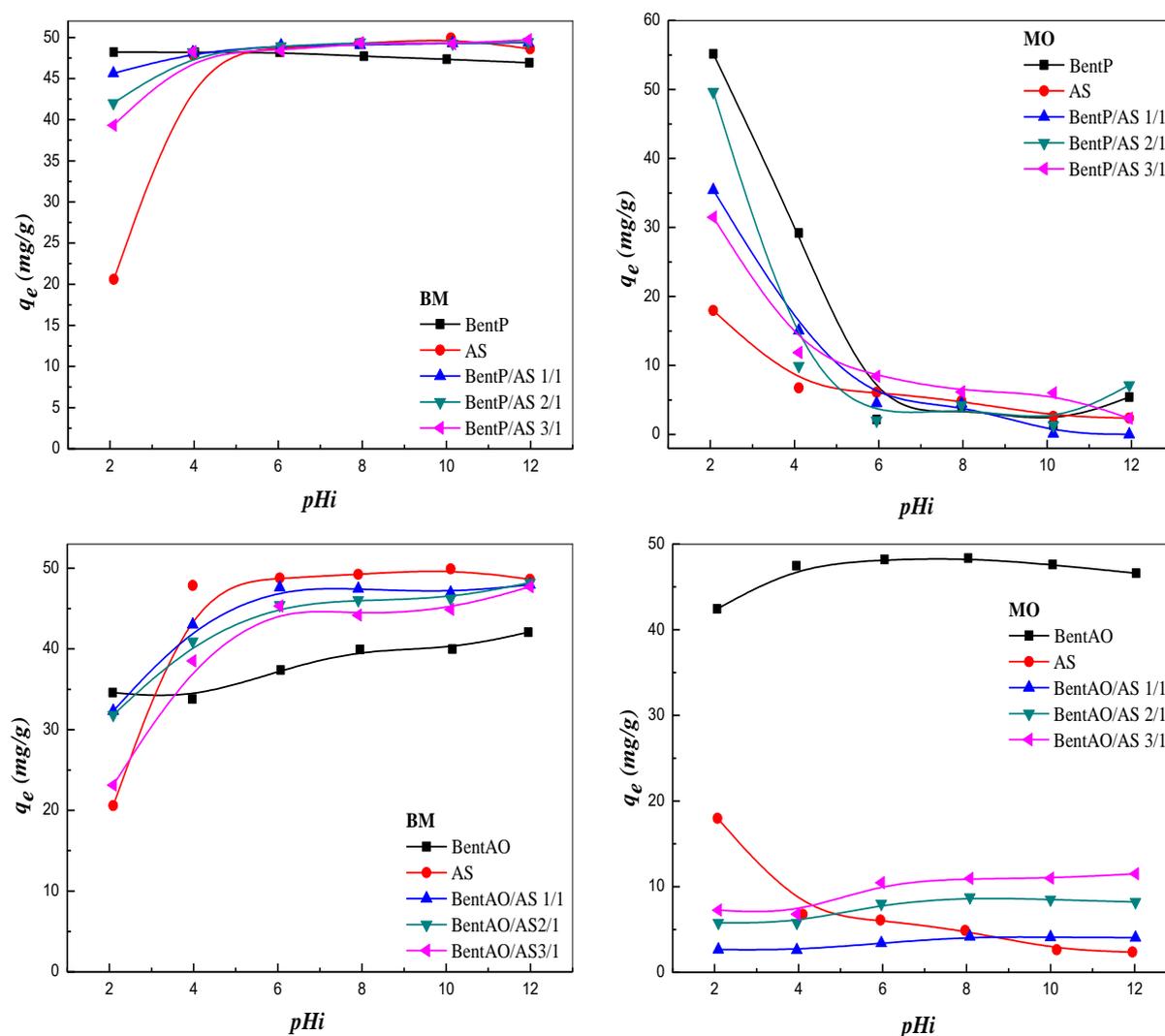
## **3.3. Résultats et Discussion**

### **3.3.1. Etude des principales variables du procédé de manière indépendante**

#### **3.3.1.1. Effet du pH de la solution**

Comme il a été mentionné précédemment, 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'adsorbat. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra donc fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toutes les études

relatives à l'adsorption, l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable. Les résultats de l'effet de pH sont représentés dans la **figure 3.2**.



**Figure 3.2.** Effet du pH de la solution sur l'adsorption du BM et du MO sur les différents matériaux préparés.

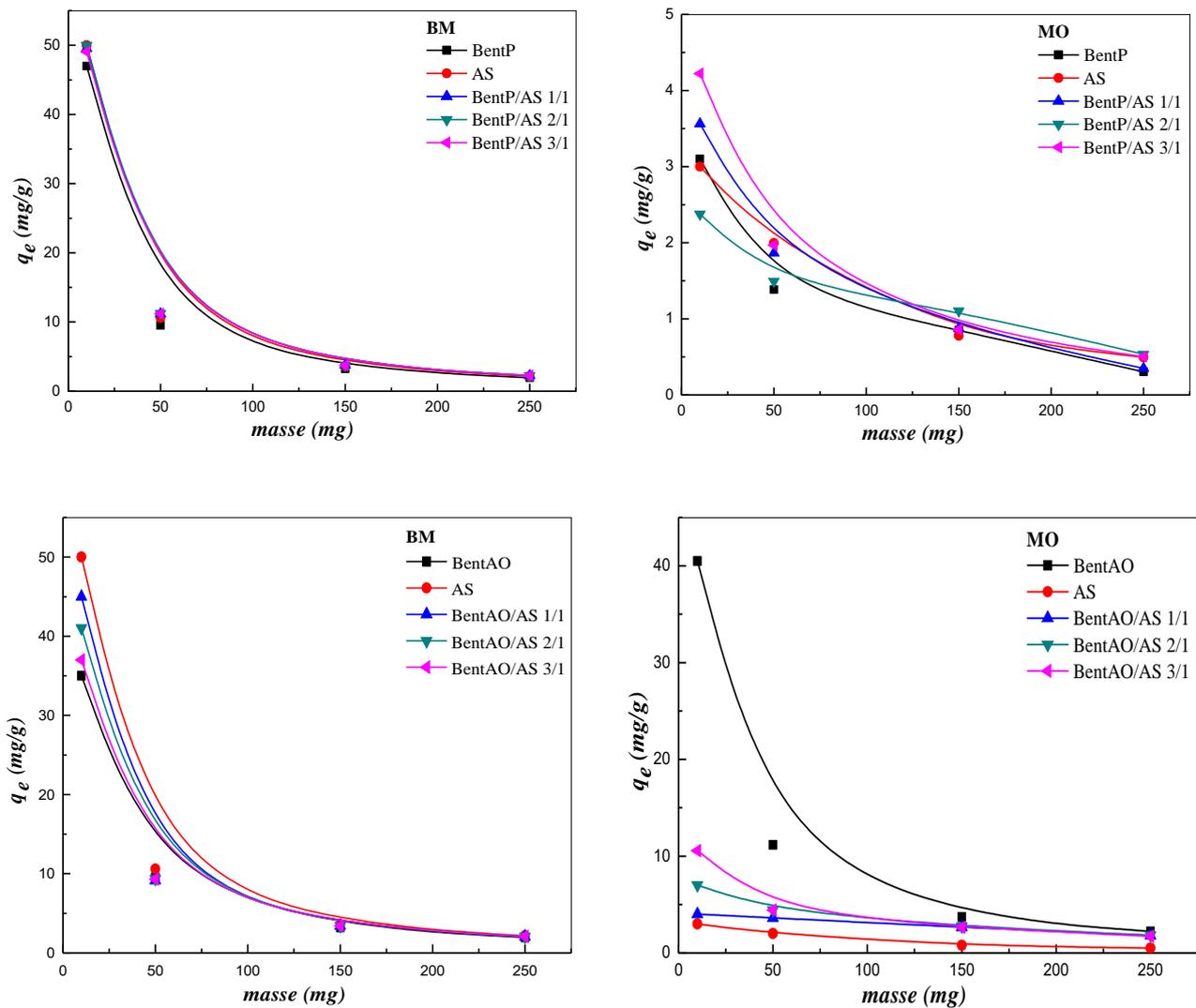
Sur la **figure 3.2** on voit que dans tous les processus, il y a une variation légère dans les valeurs des quantités adsorbées en fonction du pH sauf dans le cas du processus MO-BentP et ses composites.

Dans le cas du BM, on remarque que l'adsorption est favorable pour les pH supérieurs à 4 pour tous les matériaux. Pour les bentonites purifiées non encapsulées il y a probablement

un échange ionique, car on sait qu'avec l'adsorption du BM sur les argiles il est possible de déterminer leur surface spécifique. Pour les bentonites purifiées encapsulées l'adsorption est aussi très favorable par interaction des sites carboxyliques de l'alginate à la surface du matériau en plus des échanges avec l'argile qui deviennent plus difficiles dû à l'encapsulation. Dans le cas du BM avec les matériaux organophiles et organophiles encapsulés on voit aussi que l'adsorption est favorable car dans ce cas le BM s'adsorbe par interaction hydrophobe-hydrophobe qui sont néanmoins moins intenses que l'échange cationique ou par interaction électrostatiques (diminution légère de la capacité d'adsorption dans le processus BentAO-BM). Dans le cas du MO avec les bentonites purifiées encapsulées ou non l'adsorption est favorable aux pH acides. Ceci est dû au fait que la forme moléculaire du MO est dominante à ces pHs si on voit que sa constante de dissociation est de 3,46. Au-delà de cette valeur l'adsorption diminue avec l'augmentation des ions  $\text{OH}^-$  en solution (milieu fortement basique) et l'augmentation de la forme anionique du MO. Dans ce cas, une forte répulsion s'établit entre la surface chargée négativement et les anions  $\text{MO}^-$  en plus dans les matériaux encapsulés l'alginate de sodium contribue à la diminution de la capacité d'adsorption par répulsion de charges entre les sites carboxyliques de l'alginate et les anions  $\text{MO}^-$ .

### **3.3.1.2. Effet de la masse de l'adsorbant**

L'étude de l'effet de la masse de l'adsorbant sur le processus d'adsorption est donnée sur la **figure 3.3**. Sur cette figure on remarque que les quantités adsorbées du bleu de méthylène et du méthyle orange exprimées en mg/g diminuent avec l'augmentation des masses d'adsorbants. La grande quantité de l'adsorbant réduit l'insaturation des sites d'adsorption et le nombre des sites par unité de masse diminue, résultant une faible adsorption pour les grandes quantités de l'adsorbant. A l'inverse, les quantités éliminées exprimées en pourcentage augmentent (**tableau 3.2** et **3.3**). Donc l'augmentation de la masse de l'adsorbant est favorable à l'adsorption particulièrement pour des eaux très chargées en polluant.



**Figure 3.3.** Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du BM et du MO sur les différents matériaux préparés.

**Tableau 3.2.** Effet de la masse sur les pourcentages d'élimination du bleu de méthylène sur les adsorbants.

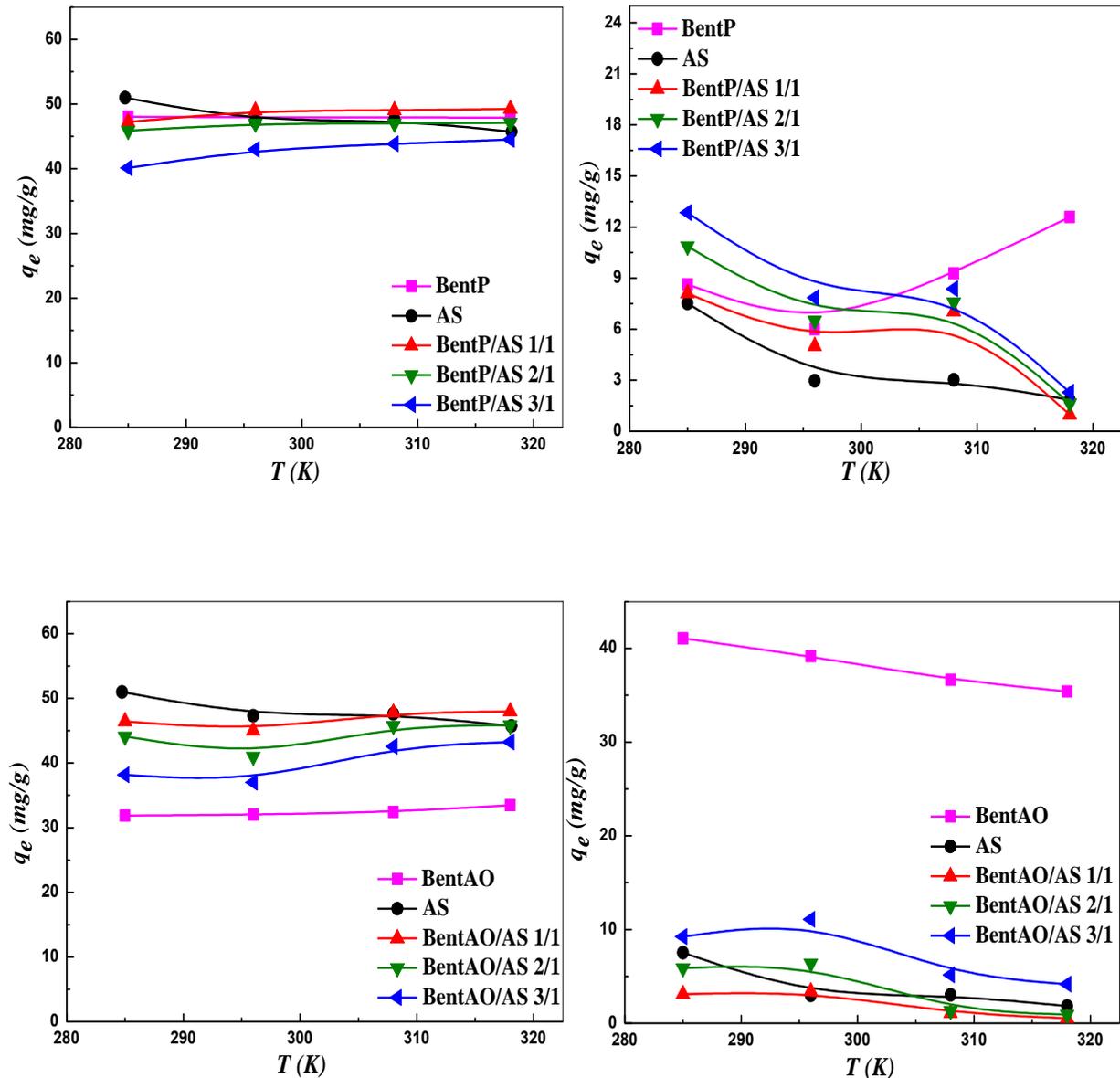
	10 mg	R(%)		250 mg
		50 mg	150 mg	
BentP	94,00	95,61	97,44	97,61
BentAO	71,43	96,01	97,19	97,85
AS	89,29	94,04	95,55	95,92
BentP/AS 1/1	97,13	99,42	99,57	99,83
BentP/AS 2/1	98,01	99,55	99,83	99,89
BentP/AS 3/1	96,19	99,40	99,48	99,66
BentAO/AS 1/1	87,20	88,81	99,54	99,72
BentAO/AS 2/1	82,00	90,64	99,11	99,42
BentAO/AS 3/1	74,00	90,17	99,23	99,70

**Tableau 3.3.** Effet de la masse sur les pourcentages d'élimination du méthyl orange sur les adsorbants.

	10 mg	R(%)		250 mg
		50 mg	150 mg	
BentP	6,08	10,80	11,83	19,87
BentAO	81,00	92,38	94,82	97,72
AS	5,88	16,63	18,22	19,25
BentP/AS 1/1	6,99	13,69	15,53	20,49
BentP/AS 2/1	4,66	12,45	20,90	25,84
BentP/AS 3/1	8,28	16,41	19,66	20,07
BentAO/AS 1/1	8,04	36,24	80,11	89,37
BentAO/AS 2/1	14,03	44,31	81,88	91,14
BentAO/AS 3/1	21,19	44,31	78,94	86,46

3.3.1.3. Effet de la température

L'étude de l'effet de la température du milieu sur le processus d'adsorption est donnée sur la **figure 3.4**. Sur cette figure on remarque que dans le cas du BM et pour tous les matériaux, les quantités adsorbées augmente légèrement avec l'augmentation de la température par contre pour le méthyl orange, elles diminuent.



**Figure 3.4.** Effet de la température du milieu sur l'adsorption du BM et du MO sur les différents matériaux préparés.

▪ **Détermination des paramètres thermodynamiques**

L'effet de la température sur l'adsorption du BM et du MO, nous permet d'accéder aux paramètres thermodynamiques telles que  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ .

Les paramètres thermodynamiques  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  de l'adsorption du BM et MO sur les adsorbants sont calculés en utilisant l'équation de Van't Hoff (Purkait et al., 2004):

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Eq.3.5}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq.3.6}$$

où  $K_D$  est le coefficient de distribution égal à  $\frac{q_e}{C_e}$

T est la température absolue (K) et R est la constante des gaz parfaits.

À partir de l'équation **Eq.3.5**, on peut tracer  $\ln K_D$  en fonction de  $1/T$ , on obtient alors une droite dont la pente est  $\Delta H^\circ/R$  et d'ordonnée à l'origine  $\Delta S^\circ/R$ . L'équation (**Eq.3.6**) permet d'obtenir  $\Delta G^\circ$  pour toutes les températures utilisées dans les tests. Tous les résultats obtenus sont donnés dans les **tableaux 3.4** et **3.5**. Les résultats graphiques sont donnés sur les droites dans la **figure 3.5**.

D'après la **figure 3.5** et les résultats que nous avons obtenus dans le **tableau 3.4**, on remarque que pour le BM les valeurs de  $\Delta G^\circ$  à différentes températures sont toutes négatives pour tous les adsorbants, ces valeurs montrent que la nature de l'adsorption est spontanée. On remarque aussi que les valeurs de  $\Delta G^\circ$  diminue lorsque la température augmente pour tous les matériaux, ce qui montre que l'adsorption est favorable aux hautes températures (Mondal et al., 2015). Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  sont toutes inférieures à 60 kJ/mol on peut dire que le processus correspond à une physisorption (Elmoubarki et al., 2015). Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  indiquent que l'adsorption du BM sur la majorité des matériaux est endothermique sauf dans les cas de la BentP et l'AS où les processus sont exothermiques. Les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  montre que les systèmes sont moins ordonnés en phase adsorbée que les molécules en phase liquide et que l'affinité BM-Adsorbant est très importante (Isah et al., 2015).

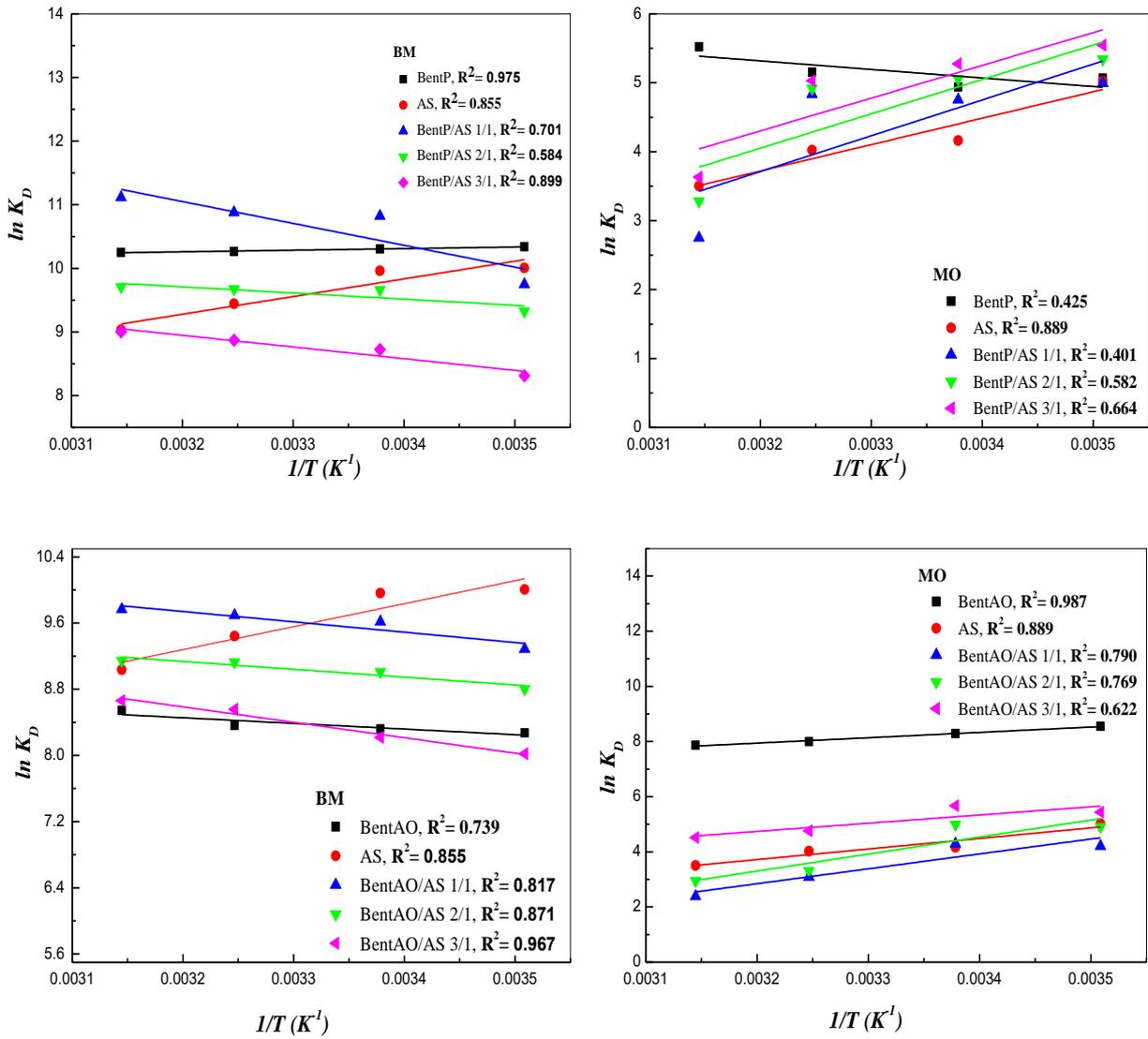


Figure 3.5. Tracé de la relation de Van't Hoff pour l'adsorption du BM et du MO sur les différents matériaux préparés.

**Tableau 3.4.** Les paramètres thermodynamiques  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$  relatifs à l'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants.

	12°C	$\Delta G^0$ (kJ/mole)		45°C	$\Delta H^0$ (kJ/mole)	$\Delta S^0$ (J/mole.K)
		23°C	35°C			
BentP	-22,42	-23,29	-24,23	-25,02	-2,08	78,66
BentAO	-25,20	-26,18	-27,24	-28,12	5,67	88,46
AS	-0,95	-0,99	-1,03	-1,06	-23,09	3,26
BentP/AS 1/1	-52,22	-54,24	-56,44	-58,27	28,58	183,33
BentP/AS 2/1	-30,34	-31,51	-32,79	-33,86	8,05	106,50
BentP/AS 3/1	-35,11	-36,46	-37,94	-39,18	15,27	123,24
BentAO/AS 1/1	-32,55	-33,81	-35,18	-36,33	10,40	114,26
BentAO/AS 2/1	-28,84	-29,96	-31,17	-32,18	7,90	101,23
BentAO/AS 3/1	-34,47	-35,80	-37,25	-38,46	15,50	121,00

**Tableau 3.5.** Les paramètres thermodynamiques  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$  relatifs à l'adsorption du méthyl orange sur les adsorbants.

	12°C	$\Delta G^0$ (kJ/mole)		45°C	$\Delta H^0$ (kJ/mole)	$\Delta S^0$ (J/mole.K)
		23°C	35°C			
BentP	-21,99	-22,83	-23,76	-24,53	10,30	77,18
BentAO	-4,14	-4,30	-4,47	-4,62	-16,12	14,46
AS	20,21	20,99	21,84	22,55	-31,86	-71,02
BentP/AS 1/1	30,53	31,71	33,00	34,07	-43,17	-107,28
BentP/AS 2/1	28,15	29,24	30,43	31,42	-41,44	-98,92
BentP/AS 3/1	25,78	26,77	27,86	28,76	-39,48	-90,58
BentAO/AS 1/1	34,19	35,51	36,96	38,16	-44,93	-120,13
BentAO/AS 2/1	38,93	40,44	42,08	43,44	-51,32	-136,78
BentAO/AS 3/1	11,32	11,76	12,24	12,63	-24,76	-39,81

Pour le cas du MO-Adsorbant, on remarque d'après la **figures 3.5** et les résultats que nous avons obtenus dans le **tableau 3.5** que les valeurs de  $\Delta G^\circ$  à différentes températures sont positives et augmentent avec l'augmentation de la température pour la majorité des adsorbants, ces valeurs montrent que l'adsorption n'est pas spontanée et qu'elle est plutôt favorable à basses températures (Mondal et al., 2015). Cependant, dans le cas de la BentP et BentAO, les valeurs de l'énergie libre sont négatives et diminuent lorsque la température augmente ce qui montre que les deux processus sont spontanés et favorables à des températures élevées. Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  qui sont toutes inférieures à 80 kJ/mol, montrent qu'on a une adsorption physique (Elmoubarki et al., 2015). Les valeurs négatives de  $\Delta H^\circ$  indiquent que l'adsorption est exothermique sauf dans les cas de BentP, où le processus est endothermique. Les valeurs négatives de  $\Delta S^\circ$  montrent que les systèmes sont ordonnés sauf pour BentP et BentAO et que l'affinité MO-Adsorbant est faible (Isah et al., 2015).

### 3.3.2. Etude conjointe des variables du processus : analyse factoriel

L'étude préliminaire précédemment présentée montre que le taux d'élimination du BM et du MO par la fixation sur BentP/AS 3/1 dépend de plusieurs paramètres qui n'agissent pas de la même manière. Il est donc utile d'effectuer un plan d'expérience pour identifier les paramètres les plus influents sur le processus d'adsorption.

#### 3.3.2.1. Construction du plan factoriel complet

Afin d'obtenir les conditions optimales pour l'adsorption, un facteur de conception complète de  $n^k$  type a été utilisé, où  $n$  = nombre de niveaux et  $k$  = nombre de facteurs en cours de vérification (ici  $n = 2$  et  $k = 3$ ). Ainsi, le nombre total d'expériences nécessaires à cette étude est 8. Si  $Y$  est la variable de réponse, alors l'équation de régression à trois paramètres et leur interaction est donnée par Akhnazarova et Katarov, 1982 sous la forme suivante :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_1 b_2X_1X_2 + b_1 b_3X_1X_3 + b_2 b_3X_2X_3 \quad \text{Eq.3.7}$$

Où  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$  sont les coefficients linéaires,  $b_1 b_2$ ,  $b_1 b_3$ , et  $b_2 b_3$  sont les termes d'interaction de deuxième ordre et  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  sont respectivement les facteurs de dimension codée des paramètres étudiés : le pH de la solution, la dose de l'adsorbant en solution en g/L et la température du milieu en °C.

Selon le plan factoriel trouvé par le logiciel MINITAB® 17.1.0 pour l'élimination du BM et du MO par adsorption sur BentP/AS 3/1, il en faut huit expériences ( $2^3$ ) selon la matrice conformément au **tableau 3.6**. La dernière colonne correspond aux résultats obtenus pour le pourcentage d'élimination du BM et du MO.

Les effets individuels et d'interaction, les coefficients  $b_i$  et  $b_{ij}$  du modèle, les erreurs et les valeurs du test Student noté T (effets standardisés) sont présentés dans le **tableau 3.7**.

**Tableau 3.6.** Matrice du plan expérimental de l'adsorption du BM et du MO sur BentP/AS 3/1.

Exp.	Colorant	pH	X <sub>1</sub>	masse (g/L)	X <sub>2</sub>	T (°C)	X <sub>3</sub>	R (%)
1	BM	6	-1	1	-1	23	-1	96,19
2	BM	10	1	1	-1	23	-1	97,93
3	BM	6	-1	15	1	23	-1	99,43
4	BM	10	1	15	1	23	-1	98,43
5	BM	6	-1	1	-1	35	1	97,71
6	BM	10	1	1	-1	35	1	96,82
7	BM	6	-1	15	1	35	1	99,24
8	BM	10	1	15	1	35	1	99,41
9	MO	6	-1	1	-1	23	-1	15,73
10	MO	10	1	1	-1	23	-1	11,76
11	MO	6	-1	15	1	23	-1	20,07
12	MO	10	1	15	1	23	-1	15,66
13	MO	6	-1	1	-1	35	1	13,27
14	MO	10	1	1	-1	35	1	15,87
15	MO	6	-1	15	1	35	1	16,96
16	MO	10	1	15	1	35	1	12,62

### 3.3.2.2. Test de Student

Le test de Student noté T a été effectué afin de déterminer si les effets principaux et d'interaction étaient significativement différents de zéro. Les valeurs absolues des effets des facteurs principaux et l'interaction de facteurs sont illustrés dans les **figures 3.6 ; 3.7 et 3.8**. Avec un niveau de confiance de 95%, la valeur de t est égale à **12,71** dans le cas du BM et de

10,43 dans le cas du MO. Pour indiquer le niveau minimum, une ligne verticale est tracée dans le diagramme de Pareto. Les barres de tous les effets sont restées à l'intérieur de la ligne de référence dans le diagramme de Pareto pour le BM et le MO, montrant que ces termes sont insignifiants à la prédiction de l'efficacité de l'élimination des deux polluants par la BentP/AS 3/1.

**Tableau 3.7.** Résultats de paramètres statistiques du modèle pour le BM et le MO.

Terme	Colorant	Effet	Coefficient	Erreur	T	P
Constante	BM		98,147	0,476	206,00	0,003
pH	BM	0,005	0,003	0,476	0,01	0,997
Masse (g/L)	BM	1,965	0,983	0,476	2,06	0,287
Température (°C)	BM	0,299	0,149	0,476	0,31	0,807
pH-masse	BM	-0,418	-0,209	0,476	-0,44	0,737
pH-température	BM	-0,367	-0,183	0,476	-0,39	0,766
Masse-température	BM	0,096	0,048	0,476	0,10	0,936
Constante	MO		15,244	0,811	18,80	0,034
pH	MO	-2,528	-1,264	0,811	-1,56	0,363
Masse (g/L)	MO	2,168	1,084	0,811	1,34	0,409
Température (°C)	MO	-1,125	-0,562	0,811	-0,69	0,614
pH-masse	MO	-1,848	-0,924	0,811	-1,14	0,459
pH-température	MO	1,662	0,831	0,811	1,02	0,492
Masse-température	MO	-1,951	-0,975	0,811	-1,20	0,442

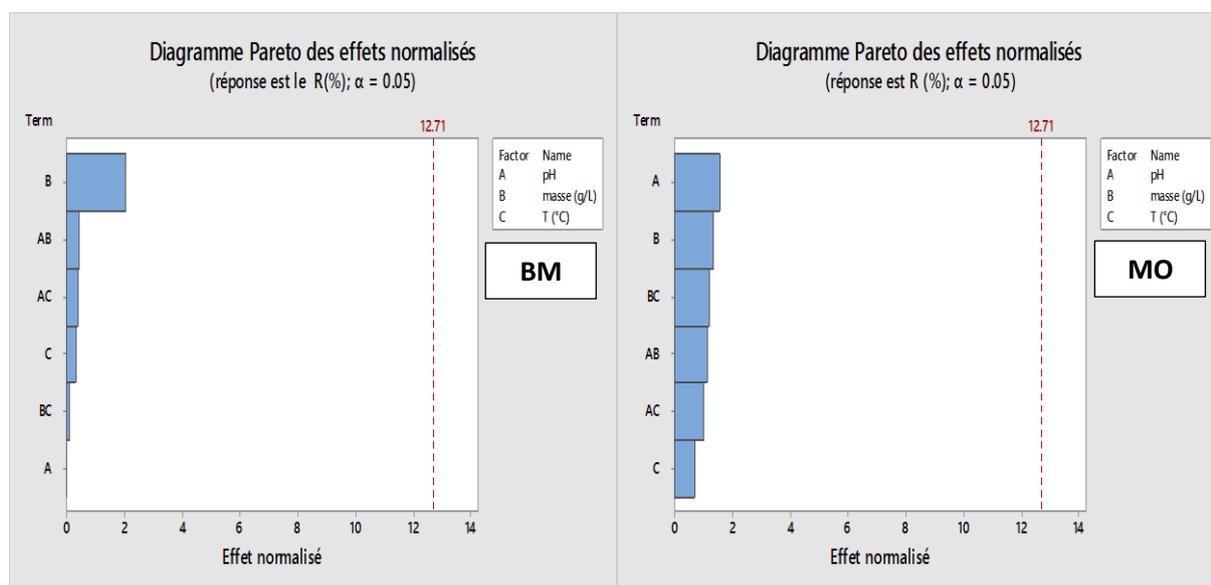
En substituant les coefficients de l'équation *Eq.3.7* avec les valeurs du **tableau 3.7** nous permet d'obtenir une équation modèle reliant les niveaux des paramètres avec le pourcentage d'élimination du BM et du MO.

- Cas de BM :

$$Y_{BM} (\%) = 98,147 + 0,003 X_1 + 0,983 X_2 + 0,149 X_3 - 0,209 X_1 X_2 - 0,183 X_1 X_3 + 0,048 X_2 X_3$$

- Cas de MO :

$$Y_{MO} (\%) = 15,244 - 1,264 X_1 + 1,084 X_2 - 0,562 X_3 - 0,924 X_1 X_2 + 0,831 X_1 X_3 - 0,975 X_2 X_3$$



**Figure 3.6.** Effet Pareto sur l'élimination du BM (à gauche) et du MO (à droite) sur BentP/AS 3/1.

La **figure 3.6** montre que pour le processus BM-BentP/AS 3/1, la concentration d'adsorbant en solution a l'effet le plus important. L'interaction pH-masse a aussi un effet important sur l'élimination du BM, plus la quantité d'adsorbant est présente et le pH est supérieur plus l'efficacité de l'élimination du BM dans la solution est importante. Les autres interactions ainsi que le pH sont presque nuls ce qui exprime qu'ils n'ont pas d'effet vraiment significatif sur l'adsorption.

Dans le cas du processus MO-BentP/AS 3/1, le pH de la solution influe le plus sur l'adsorption. Aussi pour la masse et l'interaction masse-température on remarque une meilleure adsorption. Dans ce cas, la température est le facteur qui influe le moins sur le processus d'adsorption.

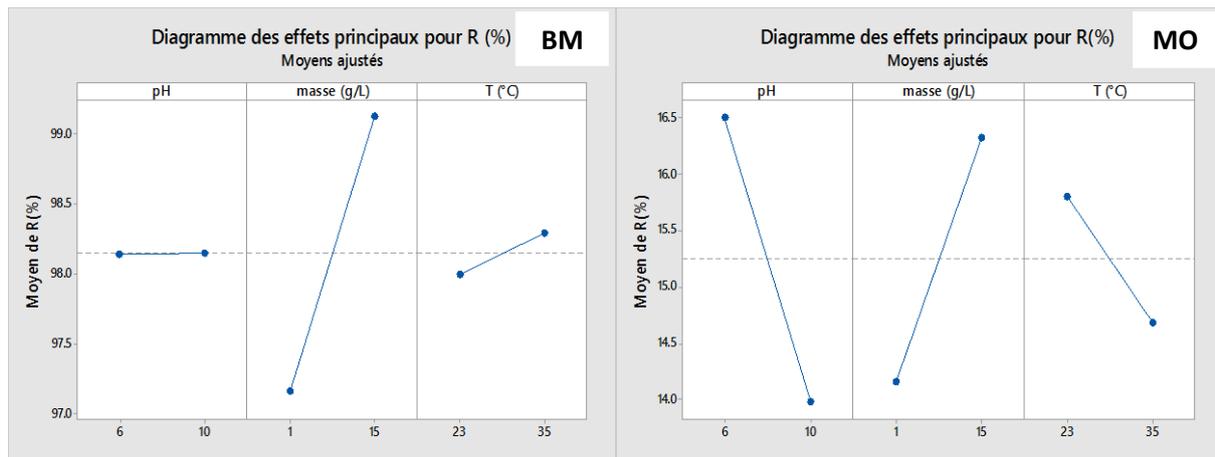


Figure 3.7. Diagramme des effets principaux sur le pourcentage d'élimination du BM (à gauche) et du MO (à droite) sur BentP/AS 3/1.

Les figures 3.7 et 3.8 illustrent l'effet de chaque paramètre et son interaction avec les autres paramètres pour les deux colorants. Pour le processus BM-BentP/AS 3/1, aucun effet de pH et de température est remarqué alors que la masse influe beaucoup dans l'élimination du BM. Pour le processus MO-BentP/AS 3/1, les trois paramètres ont un effet sur le processus, on remarque que lorsque le pH de la solution et la température augmente le taux d'élimination diminue, tandis que quand la masse augmente l'élimination augmente aussi. Alors on peut dire que le processus d'adsorption est favorable pour des faibles pH et températures et des grandes doses d'adsorbant.

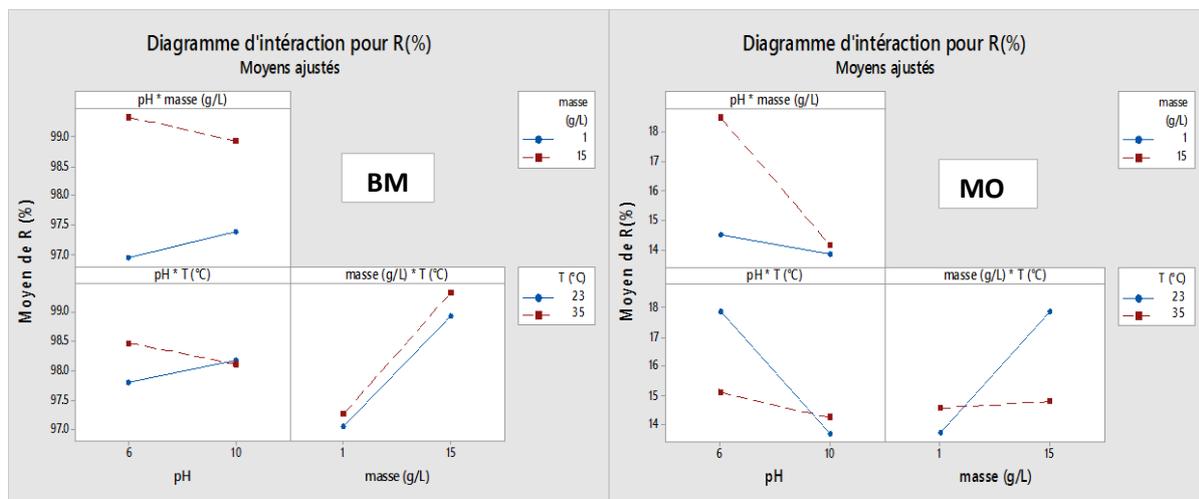


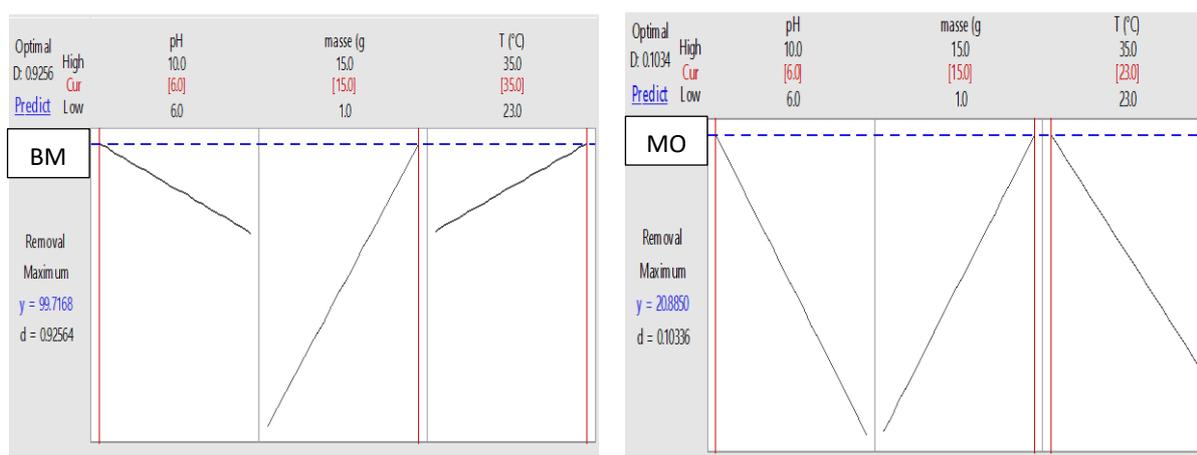
Figure 3.8. Diagramme des interactions des paramètres sur le pourcentage d'élimination du BM (à gauche) et du MO (à droite) sur BentP/AS 3/1.

Dans la **figure 3.8**, Les lignes rouges et noires caractérisent un niveau de chaque paramètre, leurs dispositions montrent l'effet de chaque paramètre et son interaction avec les autres paramètres. Concernant la masse de l'adsorbant en solution, on remarque que la concentration en masse d'adsorbant de 15 g/L est plus efficace que 1 g/L, pour les deux pH, 6 et 10, pour les deux colorants. Dans le cas de la température, on remarque que dans le cas de processus BM-BentP/AS 3/1, la température de 35 °C est plus efficace que celle de 23 °C pour un pH de 6 alors qu'elles ont de même efficacité à pH=10. Aussi, l'interaction T (°C) et masse (g/L) est plus efficace à 35°C pour les deux masses. Alors que, Dans le cas du processus MO-BentP/AS 3/1, la température de 23°C est plus efficace à pH de 6, tandis qu'à pH de 10, une température de 35°C est mieux qu'une température de 23°C pour l'élimination du MO.

### 3.3.2.3. Optimisation

La **figure 3.9** présente les conditions optimales pour avoir une bonne élimination des deux colorant. En conclusion, les conditions recherchées pour maximiser l'élimination du BM sur le BentP/AS 3/1 à une valeur de 99,71, et l'élimination du MO sur le BentP/AS 3/1 à une valeur de 20,88 sont:

- pH de 6 ;
- Dose de solide en solution de 15 g/L ;
- Température de 23 °C.



**Figure 3.9.** Diagramme d'optimisation des paramètres sur l'élimination du BM (à gauche) et du MO (à droite) sur la BentP/AS 3/1.

# **Chapitre 4**

## ***Etude des équilibres d'adsorption en discontinu***

## Chapitre 4 : Etude des équilibres d'adsorption en discontinu

Dans ce chapitre on réalise une étude détaillée de l'équilibre du processus d'adsorption du bleu de méthylène et du méthyle orange sur la bentonite purifiée et la bentonite activée organophile et leurs composites encapsulés dans de l'alginate de sodium (sous forme de billes) avec trois rapports différents par rapport à l'argile. Les données expérimentales ont été traitées avec différents modèles d'isothermes afin de déterminer les différents paramètres de l'adsorption. Finalement, la cinétique du processus d'adsorption a été également étudiée et les données expérimentales ont été également traitées avec différents modèles proposés dans la littérature. À chaque moment, les résultats obtenus sont liés aux changements physico-chimiques produits par les traitements effectués sur la bentonite.

### 4.1. Introduction

Comme il a été défini dans le chapitre I, l'adsorption est un processus physico-chimique de la rétention des espèces chimiques (solutés ou adsorbats) contenu dans une phase aqueuse par des solides (adsorbants). En raison de la complexité présentée, l'étude des propriétés des adsorbants et de l'effet des paramètres opérationnels sont des facteurs très importants pour l'analyse du processus d'adsorption. Cependant, tous les processus d'adsorption sont étudiés et évalués dans les conditions de l'équilibre, sachant que l'équilibre d'adsorption fournit des données physicochimiques fondamentales pour évaluer l'applicabilité de ces processus à l'échelle réelle.

L'équilibre de l'adsorption est généralement décrit par des isothermes où se rapportent les concentrations des polluants à l'équilibre ( $C_e$ ) avec les capacités d'adsorption respectives ( $q_e$ ) à une température constante. Ainsi, lorsqu'en gardant constante la concentration de l'adsorbant et en faisant varier la concentration initiale du soluté ( $C_i$ ), on obtient différents points d'équilibre ( $C_e, q_e$ ) qui sont représentés dans l'isotherme. Les paramètres de ces isothermes sont liés aux propriétés superficielles, à la capacité de rétention et à l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbat, à une température et un pH fixe. A partir de ces isothermes, on obtient les différents paramètres qui permettent de mieux comprendre les caractéristiques de l'interaction entre le solide et le soluté dans la gamme de concentrations de travail. Cette description mathématique du processus est essentielle à la conception efficace des systèmes d'adsorption.

Il existe une grande variété de modèles d'isotherme qui sont généralement basés sur différentes hypothèses théoriques et se composent d'un nombre différent de paramètres représentant les degrés de liberté (D.L.). Les hypothèses et les limites de chacun des modèles devront être prises en compte lors de son application. En utilisant des modèles qui ont les mêmes degrés de liberté, ils offrent une vision théorique et pas seulement une simple comparaison entre les ajustements mathématiques. Le **tableau 4.1** résume les principaux modèles qui existent dans la littérature, y compris le nombre de paramètres (Maurya et Mittal, 2007).

Comme déjà mentionné plus haut, dans ce chapitre nous avons étudié les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène et du méthyle orange sur les différents matériaux argileux préparés, dans une gamme de concentration bien défini pour chaque matériau. Les données expérimentales obtenues ont été ajustées par différents modèles d'isothermes dont quatre modèles à deux paramètres (Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich) et trois modèles à trois paramètres (Redlich-Peterson, Sips et Toth).

En outre, le temps de fixation de l'adsorbat sur l'adsorbant est étudié par la cinétique d'adsorption, qui exprime le changement d'une concentration du soluté avec le temps et se définit par une loi de vitesse. L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer la vitesse à laquelle les colorants sont éliminés des milieux aqueux, fournit des renseignements pour comprendre le mécanisme qui contrôle le processus et elle est fondamentale pour sélectionner les conditions optimales de fonctionnement et de la conception des systèmes de traitements d'effluents.

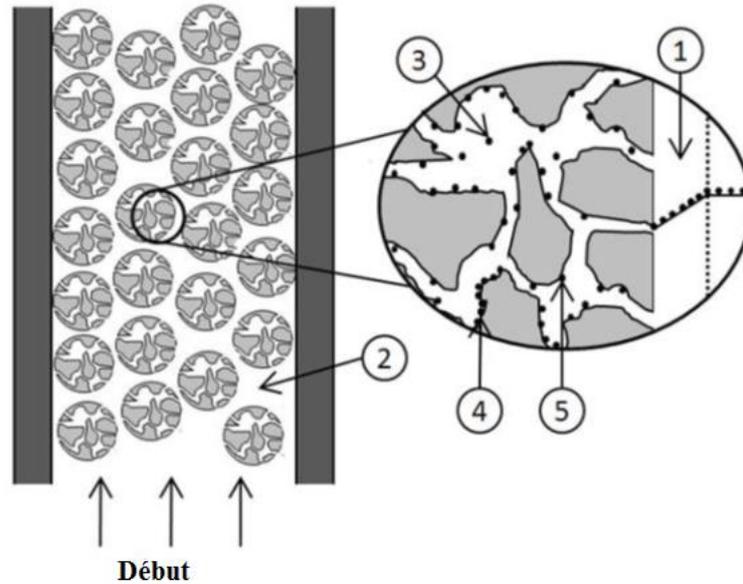
Tableau 4.1. Principaux modèles d'isothermes utilisés dans la littérature.

Modèle	D.L.	Expression	Paramètres
Ley de Henry	1	$q_e = K.C_e$	K
Langmuir	2	$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$	$q_m, b$
Freundlich	2	$q_e = K.C_e^{1/n}$	K, n
Langmuir modifié	2	$q_e = \frac{b.T^{-1}.C_e}{1 + b.C_e}$	n, b
Langmuir modifié	2	$q_e = \frac{b.C_e}{1 + b.C_e \left( 1 + \frac{\alpha^2(1 - b.C_e)}{2(1 + b.C_e)^2} \right)}$	$\sigma, b$
Brunauer (BET)	2	$q_e = \frac{b.C.q_m}{C_s - C} \left( 1 + (b-1) \frac{C}{C_s} \right)$	$q_m, b$
Dubinin-Radushkevich	2	$q_e = q_s \cdot e^{-B.\varepsilon^2}$	$q_s, B$
Temkin	2	$q_e = \frac{RT}{b.Ln(n.C_e)}$	n, b
Sips	3	$q_e = \frac{b.q_m.C_e^{1/n}}{1 + b.C_e^{1/n}}$	$q_m, b, n$
Toth	3	$q_e = \frac{q_m.C_e}{\left( \frac{1}{K_1} + C_e^n \right)^{1/n}}$	$q_m, K_1, n$
Radke-Praunitz	3	$q_e = \frac{R_1.C_e}{1 + \left( \frac{R_1}{R_2} \right) C_e^{1-R_3}}$	$R_1, R_2, R_3$
Redlich-Peterson	3	$q_e = \frac{A.C_e}{1 + B.C_e^g}$	A, B, g
Trois paramètres	3	$C_e = \frac{q_e}{a' \cdot e^{b'.q_e^\beta}}$	$a', b', \beta$
Weber et Van Vliet	4	$C_e = a_1.q_e(a_2.q_e^{a_3} + a_4)$	$a_1, a_2, a_3, a_4$
Fritz-Schluender	5	$q_e = \frac{\alpha_1.C_e^{\beta_1}}{\alpha'_1 + \alpha_2.C_e^{\beta_2}}$	$\alpha_1, \alpha'_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$

L'adsorption d'une molécule organique dans un adsorbant solide implique, généralement, plusieurs étapes :

- 1. Transfert extérieure de matière** de la solution à la surface des particules adsorbantes. A ce stade, la force motrice est la différence de concentrations dans l'interface solide-liquide qui entoure chaque particule.
- 2. Présence ou non de l'agitation**, il peut en résulter un débit global non uniforme, provoqué par l'existence d'une distribution des vitesses et l'apparition de zones mortes à l'intérieur de la couche externe.
- 3. Diffusion à travers les pores** qui se réfère au transport des espèces à travers l'intérieur des pores de grand diamètre ou des macropores. La force motrice est le gradient de concentration à l'intérieur des pores.
- 4. Diffusion superficielle** se réfère à la diffusion à l'intérieur des petits pores dans lesquels les molécules de contaminants se trouvent toujours sous l'influence de champs de force de surface de l'adsorbant. La diffusion se produit par des transferts successifs de molécules entre les sites actifs.
- 5. Adsorption** qui est la dernière étape du processus global d'adsorption. C'est la rétention des espèces de soluté dans la surface de solide. Elle peut avoir lieu à la fois sur la surface extérieure et à l'intérieur des pores.

Ces étapes sont décrites dans la **figure 4.1**, où est indiqué dans quelle zone du solide a lieu l'adsorption. De plus, les étapes précédentes peuvent être affectées par les propriétés du solide. Par exemple, la diffusion des espèces sur la surface intérieure du solide dépend de la structure des pores du solide, etc. En outre, lorsque l'agitation est maintenue à une vitesse suffisante pour avoir une répartition homogène du soluté sur l'adsorbant, la première étape dans le processus de diffusion peut être négligée. Il est bien connu que des processus tel que l'adsorption se produisent rapidement de sorte que la quatrième étape est également moins importante dans le contrôle de la cinétique du procédé. Par conséquent, la diffusion externe, à savoir la diffusion du soluté de la couche limite jusqu'à la surface du solide et la diffusion intraparticulaire, à savoir le transfert du soluté de la surface du solide à des sites intérieurs, semblent être les principales étapes du processus ([Auta et Hameed, 2014](#)).



**Figure 4.1.** Schéma des différentes étapes qui interviennent dans le processus d'adsorption : 1. Transfert de la matière extérieure, 2. Agitation, 3. Diffusion dans les pores, 4. Diffusion superficielle, 5. Adsorption (Izquierdo, 2010).

Il existe également une grande variété de modèles cinétiques qui peuvent expliquer les mécanismes mis en jeu dans les processus d'adsorption. Le **tableau 4.2** résume les principaux modèles proposés pour étudier des résultats expérimentaux de cinétique d'adsorption

Il faut tenir compte que chaque modèle est applicable au procédé selon le mécanisme prédominant. Par conséquent, le mécanisme est étroitement lié à l'existence des sites d'adsorption sur le solide, et à l'affinité entre l'adsorbat et les groupes fonctionnels du solide (Tiar et al., 2015).

Dans ce chapitre, la cinétique d'adsorption des différents matériaux a été étudiée pour une concentration initiale en bleu de méthylène et méthyle orange de 50 mg/L dans un temps total d'opération nécessaire pour obtenir le palais d'équilibre pour chaque matériau. Les données expérimentales ont été étudiées par différents modèles pour obtenir les paramètres cinétiques : on cite le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, le modèle de pseudo-n ordre, le modèle d'Elovich, le modèle de la diffusion intraparticulaire et le modèle de diffusion double exponentielle.

Tableau 4.2. Principaux modèles de cinétique d'adsorption utilisés dans la littérature.

Modèle	Expression	Paramètres
<b>Pseudo-premier ordre (PPO)</b>	$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t)$	$K_1, q_e$
<b>Pseudo-second ordre (PSO)</b>	$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2$	$K_2, q_e$
<b>Pseudo-n ordre (PNO)</b>	$\frac{dq_t}{dt} = K_n \cdot (q_e - q_t)^n$	$K_n, n, q_e$
<b>Elovitch</b>	$\frac{dq_t}{dt} = a \cdot e^{(-b \cdot q_t)}$	$a, b$
<b>Diffusion intraparticulaire</b>	$q_t = K_{id} \cdot t^{0.5} + c$	$K_{id}, c$
<b>Diffusion double exponentielle</b>	$q_t = q_e - \frac{D_1}{m_s} \cdot e^{(-K_{D1} \cdot t)} - \frac{D_2}{m_s} \cdot e^{(-K_{D2} \cdot t)}$	$D_1, D_2, K_{D1}, K_{D2}, q_e$

La validité des modèles d'équilibre et de la cinétique d'adsorption est estimée par l'utilisation de deux fonctions d'erreurs, le coefficient de détermination  $R^2$  également appelé coefficient de corrélation et l'erreur quadratique moyenne (en anglais : root mean square error RMSE) qui sont définies par les expressions suivantes :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^n (q_{e.exp.n} - q_{e.cal.n})^2}{\sum_{n=1}^n (q_{e.exp.n} - \overline{q_{e.exp.n}})^2} \quad \text{Eq.4.1}$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{n=1}^n (q_{e.exp.n} - q_{e.cal.n})^2} \quad \text{Eq.4.2}$$

Où  $q_{e.exp}$  et  $q_{e.cal}$  sont respectivement les capacités d'adsorption expérimentale et calculée du modèle étudié ; n est le nombre d'observation ou essais.

## 4.2. Matériels et méthodes

La méthodologie utilisée dans le présent chapitre est divisée en deux parties : l'étude de l'équilibre d'adsorption et l'étude de la cinétique. A partir des résultats obtenus on peut obtenir une vue détaillée et les mécanismes de contrôle du processus d'adsorption dans chaque cas.

Le dispositif expérimental utilisé est le même décrit au chapitre deux (processus en mode discontinue). Les concentrations du bleu de méthylène et du méthyle orange pour chaque échantillon ont été mesurées par spectroscopie UV-Visible à des longueurs d'onde maximales de 664 nm et 464 nm correspondantes au BM et MO respectivement, et la capacité d'adsorption des colorants pour chaque point est déterminée en utilisant l'équation 4.3. (Eq.4.3)

### 4.2.1. Etude de l'équilibre d'adsorption

Pour étudier l'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène et du méthyle orange sur les matériaux argileux préparés, nous avons fait des expériences en adoptant le protocole expérimental suivant : un volume constant de solution de BM ou de MO (50 mL) est mélangé à une masse constante d'adsorbant de 50 mg avec des concentrations initiales variant de 50-2000 mg/L pour le BM et de 50-800 mg/L pour le MO au pH de la solution. Les dispersions ont été agitées à une température de  $23 \pm 1$  °C. et ont été maintenues à une vitesse d'agitation de 200 tr/min jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Toutes les expériences d'adsorption ont été répétées trois fois pour assurer la précision des résultats obtenues. La quantité adsorbée de chaque colorant a été obtenue à partir des concentrations initiales et finales du BM ou du MO dans les phases liquides mesurées à l'aide du spectrophotomètre Shimadzu UV/Vis 1700 à 664 et 464 nm respectivement pour le BM et le MO. Les quantités du BM et du MO retenues ont été obtenues en utilisant l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad \text{Eq.4.3}$$

Où  $q_e$  est la quantité adsorbée du BM ou du MO au temps  $t$  (mg/g);  $V$  est le volume de la solution (L),  $C_0$  et  $C_e$  sont respectivement la concentration initiale et la concentration à l'équilibre de colorant (mg/L) et  $m$  est la quantité de l'adsorbant (g).

### 4.2.2. Étude de la cinétique d'adsorption

L'effet de la concentration initiale (50 mg/L) du colorant a été étudié. Une quantité d'échantillon préparé (50 mg) a été dispersée dans 50 mL de solution du BM ou du MO à une vitesse d'agitation de 200 tr/min. Après chaque temps de contact, un échantillon a été retiré et centrifugé. La quantité de colorant retenue par les échantillons a été calculée à partir de l'équation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t).V}{m} \quad \text{Eq.4.4}$$

Où  $q_t$  est la quantité adsorbée du BM ou du MO au temps  $t$  (mg/g),  $V$  est le volume de la solution (L),  $C_0$  et  $C_t$  sont respectivement la concentration initiale et la concentration au temps  $t$  de colorant (mg/L) et  $m$  est la masse de l'adsorbant (g).

## 4.3. Résultats et discussion

Les résultats obtenus dans l'étude de l'équilibre et de la cinétique du processus d'adsorption du BM et du MO sur différents matériaux préparés sont présentés, modélisés et discutés. Ces résultats permettent d'obtenir une description mathématique du processus, de connaître le mécanisme de contrôle de celui-ci et les points clés pour la conception d'un système d'adsorption efficace et son application industrielle.

### 4.3.1. Etude de l'équilibre d'adsorption

Pour étudier le mécanisme d'interaction entre les adsorbats et les adsorbants, les isothermes d'adsorption ont été obtenues comme décrit dans le protocole précédent (4.2.1). La température est maintenue constante.

#### 4.3.2.1. Cas de la bentonite purifiée et ses composites

Les courbes expérimentales sont représentées sur les **figures 4.2.a** et **4.2.b**. Sur ces courbes on remarque que les quantités adsorbées du BM et du MO augmentent à mesure que les concentrations initiales augmentent, jusqu'à ce qu'elles atteignent l'équilibre. Sur les courbes relatives à l'adsorption du BM sur les matériaux (**figure 4.2.a**), les tangentes aux isothermes sont très prononcées montrant une grande affinité adsorbant-adsorbat dès les plus faibles concentrations.

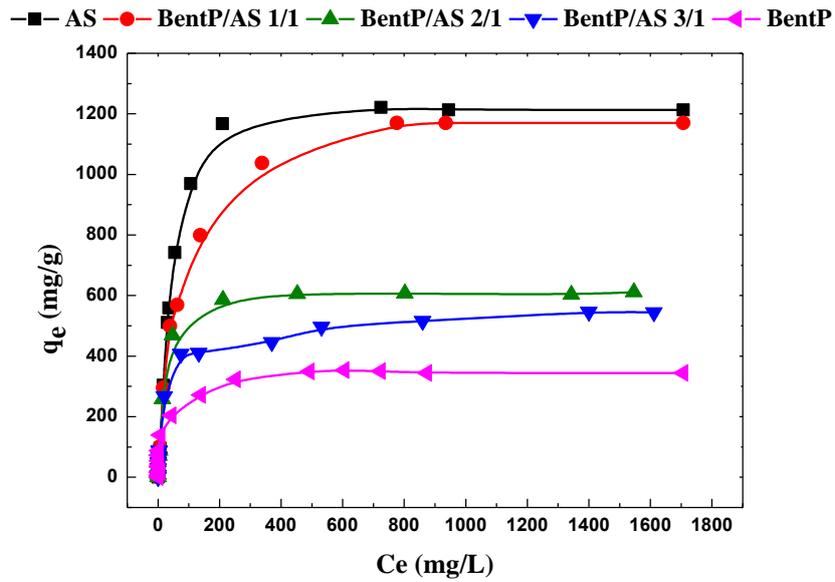


Figure 4.2.a. Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite purifiée et ses composites.

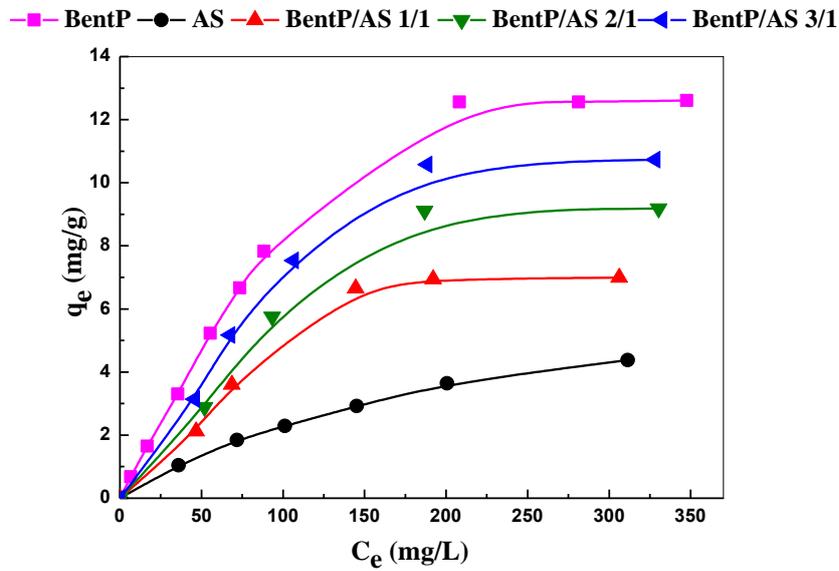


Figure 4.2.b. Isothermes d'adsorption du méthyle orange sur la bentonite purifiée et ses composites.

Les isothermes sont de type L selon la classification de Gilles. Elles sont caractérisées par les fortes interactions entre les molécules adsorbées et les surfaces des adsorbants. On remarque aussi que la rétention du MO sur l'alginate de sodium et les échantillons encapsulés est faible par rapport à la rétention du BM sur les mêmes échantillons. Les résultats montrent que la capacité d'adsorption dans le processus de MO/composites augmente avec l'augmentation de la quantité de bentonite purifiée dans le composite. L'adsorption est due en majorité aux interactions entre la surface de BentP et le composé organique MO. Alors que dans le processus de BM/composites, la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la quantité de la bentonite purifié dans le composite. Dans ce cas, l'adsorption est due essentiellement à l'interaction électrostatique entre la charge négative de l'alginate et la charge positive du bleu de méthylène. Du point de vue de l'application pratique, les résultats indiquent que tous les traitements effectués sur la bentonite peuvent être d'intérêt du point de vue de leurs applications à l'échelle industrielle.

Dans le **tableau 4.3**, nous avons réuni toutes les valeurs des capacités d'adsorption expérimentales  $q_{e, \text{exp}}$  tirées des isothermes d'adsorptions du BM et du MO sur la bentonite purifiée et les composites.

**Tableau 4.3.** Capacités d'adsorption expérimentales des isothermes du BM et du MO sur la bentonite purifiée et ses composites.

Adsorbants	$q_{e, \text{exp}}$ du BM (mg/g)	$q_{e, \text{exp}}$ du MO (mg/g)
<b>BentP</b>	344,02	12,61
<b>AS</b>	1213	4,91
<b>BentP/AS 1/1</b>	1170	6,99
<b>BentP/AS 2/1</b>	611	9,18
<b>BentP/AS 3/1</b>	545	10,73

4.3.2.2. Cas de la bentonite activée organophile et ses composites

Les courbes expérimentales sont représentées sur les figures 4.3.a et 4.3.b. Les quantités d'adsorption du BM et du MO augmentent également à mesure que les concentrations initiales augmentent, jusqu'à ce qu'elles atteignent des valeurs constantes

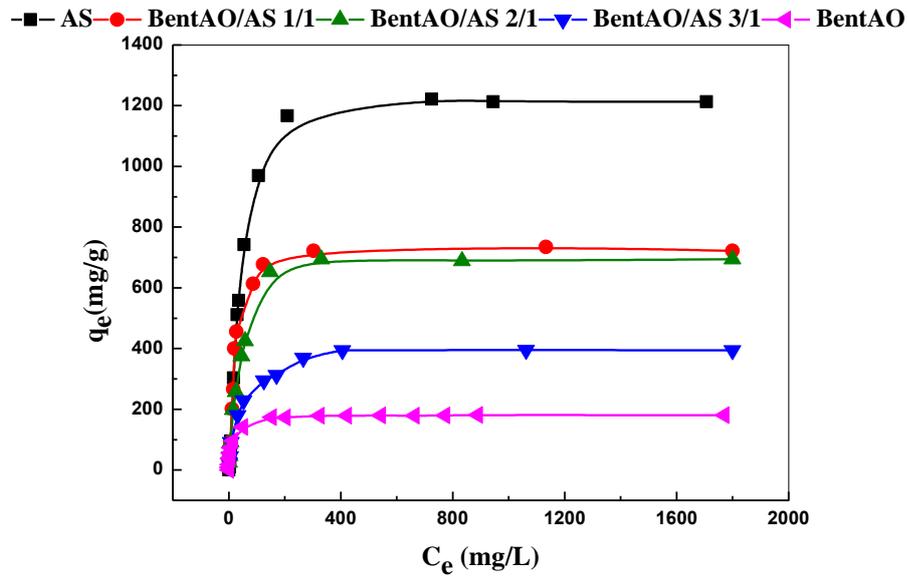


Figure 4.3.a. Isothermes d'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite activée organophile et ses composites.

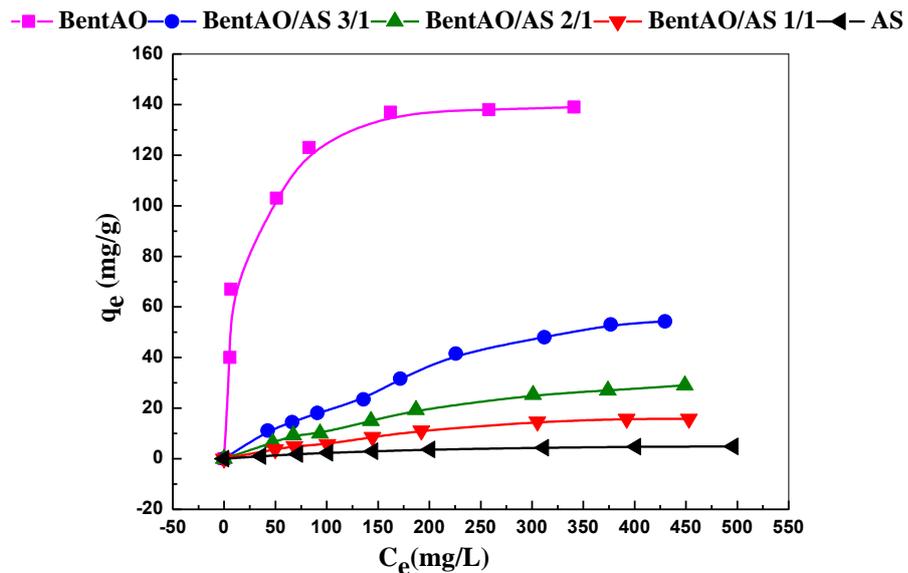


Figure 4.3.b. Isothermes d'adsorption du méthyle orange sur la bentonite activée organophile et ses composites.

Nous remarquons que toutes les isothermes d'adsorption obtenues ont une allure similaire. Ces isothermes sont de type L aussi selon la classification de Gilles qui indiquent qu'il existe des fortes interactions entre les molécules adsorbées du BM et les surfaces des adsorbants. Selon le **tableau 4.4**, la rétention du MO sur l'AS et les échantillons encapsulés est très faible par rapport à la rétention du BM sur les mêmes échantillons. Les résultats montrent que la capacité d'adsorption dans le processus MO/composites augmente avec l'augmentation de la quantité de bentonite activée organophile dans le composite. Dans ce cas l'adsorption est due essentiellement aux interactions hydrophobes et dispersives entre la surface organophile de la BentAO et le composé organique MO. D'ailleurs on remarque que la meilleure adsorption est attribuée à la BentAO. La diminution de l'adsorption dans les composites est due à la répulsion des charges du MO (en solution  $\text{MO}^-$  dominant) et les ions carboxylates de l'alginate de sodium. Dans le processus BM/composites, la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la quantité de BentAO dans le composite. Dans ce cas, la plus grande part de l'adsorption est due à l'interaction électrostatique entre la charge négative de l'alginate et la charge positive du BM.

Dans le **tableau 4.4**, nous donnons les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentale  $q_{e, \text{exp}}$  du BM et du MO sur la bentonite activée organophile et ses composites.

**Tableau 4.4.** Quantités adsorbées expérimentales du BM et du MO sur la bentonite activée organophile et ses composites.

Adsorbants	$q_{e, \text{exp}}$ du BM (mg/g)	$q_{e, \text{exp}}$ du MO (mg/g)
BentAO	180	140,0
AS	1213	4,91
BentAO/AS 1/1	721,6	15,8
BentAO/AS 2/1	693,9	29,0
BentAO/AS 3/1	394,2	54,3

#### 4.3.2.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin d'obtenir un modèle mathématique qui représente les processus d'adsorption, les données expérimentales ont été ajustées à différents modèles d'isotherme. Dans ce travail, nous avons sélectionné quatre modèles de deux paramètres (Langmuir, Freundlich, Temkin et

Dubinin-Radushkevich) et trois modèles de trois paramètres (Redlich-Peterson, Sips et Toth). Les résultats obtenus pour chacun des modèles sont discutés.

#### ■ Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir (Langmuir, 1918) a été développé à l'origine pour représenter l'adsorption gaz-solide et il a généralement été utilisé pour étudier l'adsorption d'un soluté à partir d'une phase liquide. Dans ce modèle, l'attraction entre les ions dans la solution et la surface du matériau absorbant est essentiellement basée sur les forces physiques ou forces électrostatiques de Van der Waals et son application est supposée d'une part que l'adsorption se produit sur des sites spécifiques de la surface de l'adsorbant et d'autre part, une fois que l'adsorbat occupe un site d'adsorption, il ne peut pas se produire par la suite d'autres adsorptions sur ce site. L'isotherme de Langmuir peut être représentée par l'expression suivante :

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Eq.4.5}$$

Où  $q_e$  est la quantité adsorbée de l'adsorbat par unité de masse d'adsorbant (mg/g),  $C_e$  est la concentration de l'adsorbat (colorant) dans la phase liquide (mg/L),  $q_m$  et  $b$  sont les constantes de Langmuir liées à la capacité maximale d'adsorption pour une monocouche complète (mg/g) et l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat (L/mg), respectivement. Cette équation peut être linéarisée comme suit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e \quad \text{Eq.4.6}$$

De sorte que si on représente  $C_e/q_e$  en fonction de  $q_e$ , on obtient une ligne droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine seraient utilisées pour déterminer les valeurs des paramètres  $q_m$  et  $b$ . Les **tableaux 4.5** et **4.6** présentent les valeurs obtenues de l'ajustement des données expérimentales à l'isotherme de Langmuir, en utilisant une régression linéaire et une régression non linéaire, ainsi que les paramètres correspondants du modèle pour l'adsorption du bleu de méthylène et du méthyle orange sur la bentonite purifiée et la bentonite activée organophile ainsi que leurs composites. Le coefficient de corrélation  $R^2$  et l'erreur quadratique moyenne (RMSE) sont déterminés pour chaque processus.

D'après les **tableaux 4.5** et **4.6**, on observe que dans tous les cas, le modèle de Langmuir linéaire ou non linéaire représente bien les données expérimentales avec des coefficients de corrélation  $R^2 > 0,9$  et de faibles valeurs de la RMSE. De même, les valeurs des capacités

maximales d'adsorption,  $q_m$  sont très proches de celles obtenues expérimentalement, ce qui confirme la validité du modèle. On peut dire que l'adsorption correspond à un recouvrement en monocouche de la surface de l'adsorbant, les sites d'adsorption sont homogènes avec une énergie d'adsorption constante quelle que soit la quantité adsorbée et les molécules adsorbées ne présentent pas d'interactions entre elles.

Dans le modèle de Langmuir  $b$  est lié à l'affinité de l'adsorbat pour les sites de fixation de l'adsorbant. Les valeurs de  $b$  pour les processus BM/BentP et MO/BentP (**tableau 4.5**) indiquent que les affinités des molécules de BM et de MO sont relativement grande.

Les valeurs de  $b$  pour les autres processus présentés dans le **tableau 4.6**, sont des valeurs pratiquement similaires dans tous les cas, indiquant moins d'affinité entre adsorbant et adsorbat pour tous les matériaux. Cela peut être dû à la restructuration des billes après le séchage avec une diffusion beaucoup plus difficile dans le matériau et dans beaucoup de cas à la répulsion entre charges négatives de l'alginate et les ions MO. En comparant entre la valeur des constantes de Langmuir pour les deux familles des matériaux dans le cas du BM et du MO, on observe une affinité plus faible pour les composites préparés avec la bentonite activée organophile que ceux préparés avec la bentonite purifiée, ce qui suggère que l'organophilisation a modifié le mécanisme de fixation et par conséquent l'affinité entre adsorbant et adsorbat.

**Tableau 4.5.** Paramètres de l'ajustement des résultats expérimentaux à l'isotherme de Langmuir pour la bentonite purifiée et ses composites.

Paramètres	BentP	AS	BentP/AS 1/1	BentP/AS 2/1	BentP/AS 3/1
<i>Régression linéaire</i>					
<b>BM</b> $q_m$ (mg/g)	352,11	1304,80	1213,49	613,50	549,45
$b$ (L/mg)	0,043	0,011	0,020	0,077	0,034
$R^2$	0,995	0,977	0,998	1,000	0,998
RMSE	0,090	0,061	0,018	0,016	0,045
<i>Régression non-linéaire</i>					
$q_m$ (mg/g)	353,56	1309,8	1237,17	627,84	521,48
$b$ (L/mg)	4,03	2,13	1,52	4,87	4,61
$R^2$	0,939	0,987	0,997	0,993	0,988
RMSE	13,935	0,085	0,772	8,798	8,081
<i>Régression linéaire</i>					
<b>MO</b> $q_m$ (mg/g)	19,76	7,12	11,32	14,56	16,67
$b$ (L/mg)	0,0062	4,87	0,0066	0,0061	0,0065
$R^2$	0,952	0,995	0,805	0,822	0,876
RMSE	1,414	1,680	4,401	3,806	2,546
<i>Régression non-linéaire</i>					
$q_m$ (mg/g)	18,55	7,13	10,90	14,07	16,32
$b$ (L/mg)	0,0076	4,90	0,0077	0,0071	0,0073
$R^2$	0,985	0,997	0,941	0,948	0,958
RMSE	0,612	0,005	0,717	0,910	0,954

**Tableau 4.6.** Paramètres de l'ajustement des résultats expérimentaux à l'isotherme de Langmuir pour la bentonite activée organophile et ses composites.

Paramètres	BentAO	AS	BentAO/AS 1/1	BentAO/AS 2/1	BentAO/AS 3/1
<i>Régression linéaire</i>					
<i>q<sub>m</sub></i> (mg/g)	181,82	1304,8	740,74	709,22	403,23
<i>b</i> (L/mg)	0,094	0,011	0,039	0,028	0,032
R <sup>2</sup>	1,000	0,977	0,999	0,999	0,999
RMSE	0,022	0,061	0,022	0,020	0,035
<i>Régression non-linéaire</i>					
<i>q<sub>m</sub></i> (mg/g)	183,48	1309,80	769,33	747,24	413,69
<i>b</i> (L/mg)	0,079	0,021	0,041	0,024	0,025
R <sup>2</sup>	0,996	0,987	0,977	0,987	0,988
RMSE	8,717	0,085	0,607	0,766	1,871
<i>Régression linéaire</i>					
<i>q<sub>m</sub></i> (mg/g)	145,15	7,12	163,39	51,63	115,08
<i>b</i> (L/mg)	0,0730	0,0049	0,0015	0,0030	0,0022
R <sup>2</sup>	0,999	0,995	0,780	0,963	0,903
RMSE	0,032	1,680	0,487	0,570	0,395
<i>Régression non-linéaire</i>					
<i>q<sub>m</sub></i> (mg/g)	141,22	7,13	28,72	51,16	116,27
<i>b</i> (L/mg)	0,009	0,005	0,003	0,003	0,002
R <sup>2</sup>	0,972	0,998	0,988	0,994	0,990
RMSE	31,159	15,974	4,540	56,892	42,153

#### ■ Isotherme de Freundlich

En 1906, Freundlich a été étudié la sorption d'un matériau de carbone d'origine animale, il a trouvé une relation de type potentiel entre le soluté adsorbé et de la concentration d'équilibre (Freundlich, 1906). Le modèle de Freundlich suppose que la surface du sorbant est hétérogène et que les sites de sorption ont des affinités différentes, en premier lieu s'occupent les positions ces qui ont des grandes affinités, puis s'occupent le reste. De même, dans son application, il est également supposé que le processus est de type physique. Le modèle peut être exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = K.C_e^{1/n} \quad \text{Eq.4.7}$$

Où  $q_e$  et  $C_e$  sont de mêmes signification que dans le modèle de Langmuir,  $K_F$  est la constante de l'équilibre, (mg/g) (L/mg)<sup>1/n</sup> et  $n$  est une constante reliée à l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Cette équation peut être linéarisée comme suit :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eq.4.8}$$

de telle sorte qu'en représentant  $\log q_e$  en fonction de  $\log C_e$ , les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine s'obtiennent et donnent les paramètres  $K_F$  et  $n$  de l'isotherme de Freundlich.

Les **tableaux 4.7** et **4.8** présentent les valeurs obtenues à partir du modèle de Freundlich, en utilisant une régression linéaire et une régression non linéaire des courbes expérimentales obtenues dans l'adsorption des deux colorants sur les matériaux.

D'après les résultats donnés dans les **tableaux 4.7** et **4.8** ; on voit que le modèle de Freundlich décrit de façon moins satisfaisante l'adsorption des deux colorants sur les différents matériaux préparés avec des coefficients de corrélations de 0.7 à 0.9 pour le BM/BentPs ; 0.8 à 0.9 pour MO/BentPs, 0.7 à 0.8 pour BM/BentAOs et 0.9 pour MO/BentAOs.

Les billes composites BentP/AS et BentAO/AS ont des paramètres  $n$  proches de ceux de BentP et BentAO en poudre ( $n$  varie sur une très petite gamme lors de l'encapsulation) et l'on peut considérer que l'encapsulation n'affecte pas beaucoup l'affinité de l'argile vis-à-vis du BM et du MO.

**Tableau 4.7.** Paramètres de l'isotherme de Freundlich pour la bentonite purifiée et ses composites.

Paramètres	BentP	AS	BentP/AS 1/1	BentP/AS 2/1	BentP/AS 3/1
<i>Régression linéaire</i>					
$K_F$ (mg/g)·(L/mg) <sup>1/n</sup>	34,92	25,01	43,91	54,24	39,05
$n$	0,358	0,649	0,520	0,387	0,356
R <sup>2</sup>	0,724	0,755	0,930	0,922	0,903
RMSE	0,687	0,796	0,425	0,410	0,431
<i>Régression non-linéaire</i>					
$K_F$ (mg/g)·(L/mg) <sup>1/n</sup>	105,01	65,78	185,80	147,20	132,56
$n$	0,236	0,250	0,277	0,300	0,225
R <sup>2</sup>	0,920	0,904	0,825	0,931	0,887
RMSE	91,77	63,44	45,06	209,99	126,79
<i>Régression linéaire</i>					
$K_F$ (mg/g)·(L/mg) <sup>1/n</sup>	0,21	0,14	0,21	0,28	0,35
$n$	1,32	0,593	1,54	1,58	1,60
R <sup>2</sup>	0,952	0,968	0,829	0,810	0,849
RMSE	0,222	0,097	0,220	0,237	0,487
<i>Régression non-linéaire</i>					
$K_F$ (mg/g)·(L/mg) <sup>1/n</sup>	0,61	0,22	0,47	0,59	0,68
$n$	1,87	0,510	2,03	2,05	2,03
R <sup>2</sup>	0,950	0,979	0,893	0,905	0,915
RMSE	1,120	0,25	0,965	1,227	1,238

BM

MO

**Tableau 4.8.** Paramètres de l'isotherme de Freundlich pour la bentonite activée organophile et ses composites.

Paramètres	BentAO	AS	BentAO/AS 1/1	BentAO/AS 2/1	BentAO/AS 3/1
<i>Régression linéaire</i>					
$K_F$ (mg/g)·(L/mg) <sup>1/n</sup>	24,17	25,01	51,99	38,86	32,25
$n$	0,332	0,649	0,449	0,478	0,405
R <sup>2</sup>	0,831	0,755	0,736	0,839	0,870
RMSE	0,388	0,796	0,598	0,470	0,341
<i>Régression non-linéaire</i>					
$K_F$ (mg/g)·(L/mg) <sup>1/n</sup>	48,27	185,90	170,08	128,69	85,07
$n$	0,204	0,277	0,217	0,250	0,230
R <sup>2</sup>	0,879	0,825	0,728	0,792	0,835
RMSE	57,98	25,04	209,99	145,60	123,51
<i>Régression linéaire</i>					
$K_F$ (mg/g)·(L/mg) <sup>1/n</sup>	33,13	0,14	0,69	0,50	0,69
$n$	0,268	0,593	0,734	0,680	0,734
R <sup>2</sup>	0,858	0,968	0,986	0,980	0,986
RMSE	0,179	0,097	0,071	0,080	0,071
<i>Régression non-linéaire</i>					
$K_F$ (mg/g)·(L/mg) <sup>1/n</sup>	40,57	0,22	0,38	0,67	0,87
$n$	0,220	0,510	0,621	0,624	0,692
R <sup>2</sup>	0,947	0,979	0,975	0,984	0,983
RMSE	11,97	0,25	0,91	1,25	2,46

BM

MO

#### ■ Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Une autre isotherme très fréquemment utilisée dans l'étude des systèmes d'adsorption est proposé par [Dubinin et Radushkevich, 1947](#). Dubinin et Radushkevich indiquent que les caractéristiques de la courbe d'équilibre sont liées à la structure poreuse de l'adsorbant solide. Cette isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = q_s \cdot e^{-B \cdot \varepsilon^2} \quad \text{Eq.4.9}$$

Où  $q_s$  est la capacité l'adsorption à l'équilibre (mol/g) (transformée habituellement en mg/g),  $B$  est une constante du modèle ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ) et  $\varepsilon$  est le potentiel de Polanyi qui peut être exprimé comme suit :

$$\varepsilon = R.T.Ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad \text{Eq.4.10}$$

La constante  $B$  est liée à l'énergie d'adsorption molaire du soluté qui est transférée à la surface du solide d'une distance infinie en la dissolution et peut être calculée à partir de l'expression suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot B}} \quad \text{Eq.4.11}$$

Où  $E$  est la valeur moyenne de l'énergie d'adsorption (kJ/mol).

Cette équation peut être linéarisée en prenant le logarithme :

$$\ln q_e = \ln q_s - B \cdot \varepsilon^2 \quad \text{Eq.4.12}$$

De telle sorte qu'en traçant  $\ln q_e$  en fonction de  $\varepsilon^2$ , on peut obtenir les paramètres  $q_s$ ,  $B$  et  $E$  à partir des valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine correspondant à l'isotherme de Dubinin-Radushkevich.

Les valeurs obtenues par ajustement des données expérimentales et les paramètres correspondants au modèle sont donnés dans les **tableaux 4.9 et 4.10**, en utilisant une régression linéaire et une régression non linéaire.

**Tableau 4.9.** Paramètres de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich pour la bentonite purifiée et ses composites.

Paramètres	BentP	AS	BentP/AS 1/1	BentP/AS 2/1	BentP/AS 3/1
<i>Régression linéaire</i>					
$q_s$ (mg/g)	141,50	608,73	462,82	291,81	259,24
$B \cdot 10^7$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	1,35	58,4	2,95	0,684	1,64
$E$ (kJ/mol)	1921,66	292,70	1301,45	2703,69	1746,61
$R^2$	0,284	0,752	0,632	0,612	0,588
RMSE	1,105	0,801	0,971	0,911	0,890
<i>Régression non-linéaire</i>					
$q_s$ (mg/g)	320,31	1158,82	1086,86	590,57	462,68
$B \cdot 10^5$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	13,60	13,66	27,51	32,00	0,672
$E$ (kJ/mol)	191,74	60,50	42,63	125,00	272,85
$R^2$	0,874	0,963	0,929	0,973	0,913
RMSE	51,84	97,05	128,90	45,07	66,11
<i>Régression linéaire</i>					
$q_s$ (mg/g)	7,16	3,78	7,28	9,35	10,46
$B \cdot 10^4$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	0,214	3,09	4,63	5,40	4,46
$E$ (kJ/mol)	152,92	40,23	32,87	30,44	33,49
$R^2$	0,641	0,754	0,980	0,970	0,957
RMSE	0,608	0,156	0,075	0,095	0,108
<i>Régression non-linéaire</i>					
$q_s$ (mg/g)	12,73	4,68	7,42	9,62	10,97
$B \cdot 10^4$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	4,63	10,6	4,95	5,98	5,24
$E$ (kJ/mol)	32,86	21,72	31,78	28,92	30,90
$R^2$	0,954	0,908	0,993	0,986	0,981
RMSE	1,074	0,52	0,255	0,480	0,592

**Tableau 4.10.** Paramètres de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich pour la bentonite activée organophile et ses composites.

Paramètres	BentAO	AS	BentAO/AS 1/1	BentAO/AS 2/1	BentAO/AS 3/1
<i>Régression linéaire</i>					
$q_s$ (mg/g)	126,19	608,73	381,37	348,83	258,75
$B \cdot 10^6$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	0,66	5,84	1,48	1,66	2,03
$E$ (kJ/mol)	870,92	292,70	581,63	548,99	496,73
$R^2$	0,712	0,752	0,544	0,551	0,600
RMSE	0,506	0,801	0,786	0,784	0,599
<i>Régression non-linéaire</i>					
$q_s$ (mg/g)	171,89	1158,78	691,08	655,56	370,21
$B \cdot 10^4$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	0,0078	1,37	0,36	1,16	1,59
$E$ (kJ/mol)	252,15	60,52	116,55	65,57	56,15
$R^2$	0,938	0,963	0,964	0,903	0,898
RMSE	17,915	97,050	53,058	84,650	45,648
<i>Régression linéaire</i>					
$q_s$ (mg/g)	128,79	3,78	38,05	22,88	39,26
$B \cdot 10^4$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	0,0066	3,09	6,02	5,40	4,62
$E$ (kJ/mol)	275,14	40,23	28,82	30,43	32,92
$R^2$	0,924	0,754	0,730	0,760	0,664
RMSE	0,131	0,269	0,301	0,276	0,343
<i>Régression non-linéaire</i>					
$q_s$ (mg/g)	128,90	4,68	15,42	26,88	53,18
$B \cdot 10^3$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	0,00064	1,06	1,30	1,17	1,71
$E$ (kJ/mol)	279,71	21,72	19,61	20,67	17,10
$R^2$	0,943	0,908	0,898	0,891	0,887
RMSE	12,473	0,523	1,835	3,345	6,398

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich présente moins bien les résultats expérimentaux dans le cas de la régression linéaire ou non linéaire pour tous les processus adsorbant/adsorbat. Dans tous les cas,  $R^2$  est inférieur à celui obtenu par le modèle de Langmuir et la grande valeur de RMSE pour tous les processus exprime le grand intervalle d'erreur entre les quantités adsorbées expérimentales et celles trouvées par le modèle. Toutefois, des ajustements obtenus par ce modèle peuvent être considérés comme acceptables dans quelques cas ( $> 0,9$ ), comme pour la bentonite activée organophile (BentAO), alors dans ce cas on peut dire que les

caractéristiques de la courbe d'équilibre sont en effet liés à la structure poreuse du solide. Il est à noter que les valeurs obtenues pour l'énergie d'adsorption  $E$  (kJ/mol) est très élevée dans la plupart des cas pour le BM, ce qui laisse penser qu'il s'agit plutôt d'une chimisorption. Pour le méthyle orange, l'énergie d'adsorption est plus faible et laisse penser qu'il s'agit d'une physisorption.

#### ■ Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que l'énergie d'adsorption de toutes les molécules de la couche diminue de manière linéaire en raison de l'interaction adsorbat-adsorbant et que l'adsorption se caractérise par une distribution uniforme des énergies de liaison à une valeur maximale (Temkin et Pyhev, 1940). L'isotherme de Temkin peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{R.T}{\Delta Q} \ln K_0 \cdot C_e \quad \text{Eq.4.13}$$

Où  $\theta$  est la fraction couverte du solide, représentée par  $q_e/q_m$ , où  $q_e$  est la capacité d'adsorption à l'équilibre et  $q_m$  est la capacité d'adsorption maximum.  $R$  est la constante universelle des gaz (kJ/mol.K),  $T$  est la température (K),  $\Delta Q$  est la variation de l'énergie d'adsorption (kJ/mol) et  $K_0$  est la constante d'équilibre de l'isotherme de Temkin (L/mg).

La forme linéarisée de cette expression est :

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{R.T}{\Delta Q} \ln K_0 + \frac{R.T}{\Delta Q} \ln C_e \quad \text{Eq.4.14}$$

De telle sorte que la courbe  $\theta$  en fonction de  $\ln C_e$  donne les paramètres du modèle de Temkin  $\Delta Q$  et  $K_0$ .

Les valeurs obtenues à partir de l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Temkin, en utilisant une régression linéaire et une régression non linéaire pour les deux processus étudiés sont donnés dans les **tableaux 4.11** et **4.12**.

**Tableau 4.11.** Paramètres de l'isotherme de Temkin pour la bentonite purifiée et ses composites.

Paramètres	BentP	AS	BentP/AS 1/1	BentP/AS 2/1	BentP/AS 3/1	
<i>Régression linéaire</i>						
<b>BM</b>	$\Delta Q$ (kJ/mol)	19,25	13,63	18,66	21,35	19,94
	$K_0$ (L/mg)	2,92	0,35	1,15	5,45	2,41
	$R^2$	0,913	0,940	0,913	0,904	0,963
	RMSE	0,124	0,099	0,121	0,136	0,077
<i>Régression non-linéaire</i>						
<b>BM</b>	$\Delta Q$ (kJ/mol)	19,78	13,72	18,79	21,49	20,04
	$K_0$ (L/mg)	2,92	0,35	1,15	5,44	2,41
	$R^2$	0,920	0,947	0,921	0,915	0,968
	RMSE	41,20	115,33	135,17	79,46	40,36
<i>Régression linéaire</i>						
<b>MO</b>	$\Delta Q$ (kJ/mol)	8,93	7,68	6,17	6,34	6,48
	$K_0$ (L/mg)	0,110	0,047	0,053	0,050	0,053
	$R^2$	0,936	0,988	0,874	0,874	0,918
	RMSE	0,095	0,032	0,114	0,117	0,089
<i>Régression non-linéaire</i>						
<b>MO</b>	$\Delta Q$ (kJ/mol)	7,08	7,68	8,81	6,90	6,04
	$K_0$ (L/mg)	0,110	0,047	0,053	0,050	0,053
	$R^2$	0,950	0,993	0,945	0,952	0,962
	RMSE	1,118	0,15	0,692	0,876	0,825

**Tableau 4.12.** Paramètres de l'isotherme de Temkin pour la bentonite activée organophile et ses composites.

Paramètres	BentAO	AS	BentAO/AS 1/1	BentAO/AS 2/1	BentAO/AS 3/1	
<i>Régression linéaire</i>						
<b>BM</b>	$\Delta Q$ (kJ/mol)	17,62	13,72	15,30	14,89	15,31
	$K_o$ (L/mg)	2,16	0,35	0,86	0,56	0,68
	$R^2$	0,951	0,940	0,881	0,920	0,951
	RMSE	0,083	0,099	0,134	0,111	0,080
<i>Régression non-linéaire</i>						
<b>MO</b>	$\Delta Q$ (kJ/mol)	17,51	13,62	15,20	14,79	15,21
	$K_o$ (L/mg)	2,16	0,35	0,86	0,56	0,68
	$R^2$	0,959	0,947	0,881	0,920	0,951
	RMSE	14,59	115,33	96,36	76,70	31,61
<i>Régression linéaire</i>						
<b>MO</b>	$\Delta Q$ (kJ/mol)	14,99	7,68	1,88	4,69	6,48
	$K_o$ (L/mg)	1,787	0,047	0,031	0,204	0,031
	$R^2$	0,940	0,988	0,952	0,962	0,952
	RMSE	0,069	0,032	0,235	0,059	0,068
<i>Régression non-linéaire</i>						
<b>MO</b>	$\Delta Q$ (kJ/mol)	14,99	7,68	6,46	6,80	6,52
	$K_o$ (L/mg)	1,787	0,047	0,032	0,034	0,031
	$R^2$	0,972	0,993	0,982	0,985	0,967
	RMSE	8,773	0,145	0,770	1,228	3,471

Pour l'isotherme de Temkin dans la plupart des cas, le coefficient de détermination est supérieur à 0,9 ; l'ajustement est très appréciable mais reste moins bien que celui de l'isotherme de Langmuir et meilleur que l'isotherme de Dubinin-Radushkevich. Les valeurs de variation de l'énergie d'absorption ( $\Delta Q$ ) obtenus varient dans l'intervalle 6-20 kJ/mol pour les deux processus. Le modèle de Temkin, contrairement au modèle de Dubinin Radushkevich, montre qu'il s'agit bien d'une physisorption pour les deux processus avec tous les adsorbants.

#### ■ Isotherme de Redlich-Peterson

L'isotherme de Redlich-Peterson contient trois paramètres et incorpore les caractéristiques de l'isothermes de Langmuir et de Freundlich (Redlich et Peterson, 1959). Cette isotherme présente une dépendance linéaire avec la concentration dans le numérateur et le dénominateur dans la fonction exponentielle, et peut être exprimée comme suit:

$$q_e = \frac{A.C_e}{1+B.C_e^g} \quad \text{Eq.4.15}$$

Où : A (L/g) et B ((L/mg)<sup>g</sup>) sont deux constantes du modèle, et g est un paramètre dont la valeur est limitée entre 0 et 1, de sorte que :

➤ Quand g = 1, on a l'isotherme de Langmuir :

$$q_e = \frac{A.C_e}{1+B.C_e} \quad \text{Eq.4.16}$$

➤ Quand g = 0, on a l'isotherme de Henry :

$$q_e = \frac{A.C_e}{1+B} \quad \text{Eq.4.17}$$

A partir de cette équation et par une régression non linéaire, on peut obtenir les paramètres du modèle A, B et g.

Les valeurs obtenues à partir de l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Redlich-Peterson, en utilisant une régression non linéaire, et les paramètres correspondants du modèle, pour les deux processus étudiés sont présentés dans les **tableaux 4.13** et **4.14**.

**Tableau 4.13.** Paramètres de l'isotherme de Redlich-Peterson pour la bentonite purifiée et ses composites utilisant une régression non linéaire.

	Paramètres	BentP	AS	BentP/AS 1/1	BentP/AS 2/1	BentP/AS 3/1
BM	A (L/g)	21,53	19,76	26,33	33,81	20,46
	B (L/mg <sup>g</sup> )	0,007	0,017	0,031	0,099	0,089
	g	1,12	0,98	1,04	0,94	0,93
	R <sup>2</sup>	0,996	0,996	0,994	0,994	0,938
	RMSE	36,16	31,14	28,27	20,11	16,66
MO	A (L/g)	0,099	0,03	0,053	0,062	0,076
	B (L/mg <sup>g</sup> )	2,39E-05	9,60E-04	7,04E-07	1,56E-07	1,21E-06
	g	1,92	1,22	2,52	2,74	2,40
	R <sup>2</sup>	0,999	0,998	0,990	0,996	0,997
	RMSE	0,134	0,063	0,290	0,254	0,218

**Tableau 4.14.** Paramètres de l'isotherme de Redlich-Peterson pour la bentonite activée organophile et ses composites utilisant une régression non linéaire.

	Paramètres	BentAO	AS	BentAO/AS 1/1	BentAO/A S 2/1	BentAO/AS 3/1
BM	A (L/g)	14,45	19,76	26,59	13,96	10,36
	B (L/mg <sup>g</sup> )	0,078	0,017	0,023	0,0097	0,02
	g	1,00	0,98	1,06	1,10	0,99
	R <sup>2</sup>	0,996	0,996	0,983	0,995	0,986
	RMSE	4,69	31,14	35,63	17,77	16,82
MO	A (L/g)	16,71	0,03	0,07	0,13	0,20
	B (L/mg <sup>g</sup> )	0,176	9,60E-04	1,75E-06	1,85E-04	1,59E-06
	g	0,93	1,22	2,14	1,41	2,11
	R <sup>2</sup>	0,975	0,998	0,995	0,994	0,992
	RMSE	8,36	0,063	0,40	0,72	1,66

A partir de l'analyse des résultats obtenus par l'isotherme de Redlich-Peterson, on observe que dans la plupart des cas une grande valeur de coefficient de détermination  $R^2 > 0,99$  (sauf pour MO-BentP/AS 2/1) et une petite valeur d'erreur quadratique moyenne sont obtenus qui confirme que ce modèle présente très bien les processus d'adsorption. Les valeurs de g obtenus sont très proches de 1 dans tous les cas, ce qui indique que les résultats sont très proches de ceux trouvés par l'isotherme de Langmuir.

**■ Isotherme de Sips**

L'isotherme de Sips est une combinaison des modèles de Langmuir et de Freundlich. Elle est principalement utilisée pour décrire des surfaces hétérogènes (Sips, 1948). Pour des faibles concentrations d'adsorbat il est réduit à l'isotherme de Freundlich, tandis qu'à des concentrations élevées d'adsorbat elle prédit une capacité d'adsorption en monocouche qui est l'une des caractéristiques de l'isotherme de Langmuir. Comme règle générale, les paramètres de l'équation sont gouvernés principalement par les conditions opératoires comme la modification du pH, de la température et de la concentration (Pérez-Marín et al., 2007). Le modèle de Sips peut être exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{b \cdot q_m \cdot C_e^{1/n}}{1 + b \cdot C_e^{1/n}} \quad \text{Eq.4.18}$$

Où tous les paramètres ont la même signification que dans les isothermes de Langmuir et de Freundlich. Comme on peut le voir, cette isotherme est très flexible parce que pour de faibles valeurs de  $C_e$  elle se réduit à l'isotherme de Freundlich, pour  $n = 1$  elle se réduit à l'isotherme de Langmuir et pour des faibles concentrations et  $n = 1$  se réduit à la loi de Henry.

A partir de cette expression et par une régression non linéaire on peut obtenir les paramètres du modèle,  $q_m$ ,  $b$  et  $n$ .

Les valeurs obtenues à partir de l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Sips, en utilisant une régression non linéaire, et les paramètres correspondants du modèle, pour les deux colorants étudiés sont présentés dans les **tableaux 4.15** et **4.16**, Comme dans les modèles précédents, les valeurs du coefficient de détermination et l'erreur quadratique moyenne pour chacun des paramètres d'erreurs sont donnés, pour analyser la qualité des résultats.

**Tableau 4.15.** Paramètres de l'isotherme de Sips pour la bentonite purifiée et ses composites utilisant une régression non linéaire.

	Paramètres	BentP	AS	BentP/AS 1/1	BentP/AS 2/1	BentP/AS 3/1
BM	$q_m$ (mg/g)	1235,40	1265,17	613,36	548,07	403,86
	$b$ (L/mg)	0,006	0,019	0,026	0,074	0,090
	$n$	0,708	1,081	0,807	1,255	1,576
	$R^2$	0,999	0,997	0,994	0,991	0,950
	RMSE	32,60	17,36	26,79	19,82	20,83
MO	$q_m$ (mg/g)	14,43	6,48	7,25	9,71	11,46
	$b$ (L/mg)	1,32E-03	3,2E-03	8,90E-06	2,78E-05	1,02E-04
	$n$	0,657	0,900	0,361	0,413	0,469
	$R^2$	0,993	0,997	0,996	0,990	0,992
	RMSE	0,412	0,08	0,187	0,398	0,373

**Tableau 4.16.** Paramètres de l'isotherme de Sips pour la bentonite activée organophile et ses composites utilisant une régression non linéaire.

	Paramètres	BentAO	AS	BentAO/AS 1/1	BentAO/AS 2/1	BentAO/AS 3/1
BM	$q_m$ (mg/g)	184,65	1235,40	723,03	721,56	425,77
	$b$ (L/mg)	0,085	0,005	0,011	0,012	0,034
	$n$	1,045	0,708	0,662	0,823	1,122
	$R^2$	0,995	0,998	0,993	0,990	0,988
	RMSE	4,60	17,36	22,73	26,61	15,53
MO	$q_m$ (mg/g)	158,05	6,48	21,98	44,02	94,58
	$b$ (L/mg)	1,42	0,90	0,79	0,89	0,89
	$n$	0,138E03	3,20	1,22	2,10	1,54
	$R^2$	0,975	0,998	0,990	0,994	0,990
	RMSE	8,24	0,08	0,57	0,78	1,93

Il est à noter que les valeurs expérimentales correspondent très bien à l'isotherme de Sips. Ces bons résultats sont dus, entre autre à la flexibilité de ce modèle décrite ci-dessus. En remarque que la plupart des valeurs de  $n$  sont proches de 1 ce qui se réduit à l'isotherme de Langmuir.

#### ■ Isotherme de Toth

L'isotherme de Toth (Toth, 1962), dérivée de la théorie du potentiel, a été utilisée pour décrire des procédés d'adsorption dans des systèmes hétérogènes. Cet isotherme suppose une

distribution d'énergie asymétrique quasi-Gaussienne et considère que la plupart des sites de liaison ont une énergie d'adsorption inférieure à la valeur moyenne (Subbaiah et Kim, 2016).

L'isotherme de Toth peut être représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m \cdot C_e}{\left( \frac{1}{K_1} + C_e^n \right)^{1/n}} \quad \text{Eq.4.19}$$

Où  $q_m$  est la capacité maximale d'adsorption de Toth (mg/g),  $K_1$  est la constante d'équilibre de Toth (L/mg) et  $n$  est l'exposant de Toth, de sorte que, lorsque  $n$  est égal à l'unité, l'équation se réduit à l'isotherme de Langmuir. A partir de cette expression et par une régression non linéaire peuvent être obtenus les paramètres du modèle,  $q_m$ ,  $K_1$  et  $n$ .

Les valeurs obtenues à partir de l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Toth, en utilisant une régression non linéaire, et les paramètres correspondants du modèle, pour les deux colorants étudiés sont présentés dans les **tableaux 4.17** et **4.18**.

**Tableau 4.17.** Paramètres de l'isotherme de Toth pour la bentonite purifiée et les composites utilisant une régression non linéaire.

	Paramètres	BentP	AS	BentP/AS 1/1	BentP/AS 2/1	BentP/AS 3/1
BM	$q_m$ (mg/g)	431,06	1273,80	1222,90	608,80	562,12
	$K_1$ (L/mg)	0,404	0,028	0,0005	0,007	0,179
	$n$	0,473	0,879	1,824	1,490	0,675
	$R^2$	0,945	0,997	0,996	0,995	0,992
	RMSE	34,02	23,80	27,04	18,39	19,90
MO	$q_m$ (mg/g)	12,69	5,99	7,08	9,30	10,82
	$K_1$ (L/mg)	9,80E-12	5,7E-4	2,31E-14	3,96E-15	3,98E-14
	$n$	5,14	1,40	6,38	6,59	6,17
	$R^2$	0,999	0,998	0,996	0,996	0,998
	RMSE	0,116	0,07	0,194	0,240	0,207

**Tableau 4.18.** Paramètres de l'isotherme de Toth pour la bentonite activée organophile et leurs composites utilisant une régression non linéaire.

	Paramètres	BentAO	AS	BentAO/AS 1/1	BentAO/AS 2/1	BentAO/AS 3/1
BM	$q_m$ (mg/g)	184,71	1222,93	720,95	707,83	427,02
	$K_I$ (L/mg)	0,096	0,0005	0,002	0,002	0,051
	$n$	0,944	1,824	1,770	1,580	0,852
	$R^2$	0,995	0,997	0,989	0,993	0,987
	RMSE	22,02	15,97	4,63	23,80	29,13
MO	$q_m$ (mg/g)	161,49	5,99	16,80	27,79	54,18
	$K_I$ (L/mg)	0,330	5,7E-4	1,03E-8	0,106	0,550
	$n$	0,62	1,40	3,29	6,62	6,19
	$R^2$	0,975	0,998	0,994	0,984	0,990
	RMSE	8,24	0,07	0,44	1,26	1,88

L'isotherme de Toth présentent bien les résultats expérimentaux avec des coefficients de déterminations supérieur à 0.9 pour la plupart des cas sauf pour les processus MO/AS et MO/BentP/AS 1/1. En outre, les valeurs obtenues de  $q_m$  et  $n$  sont très similaires à ceux fournis par l'isotherme de Sips.

En comparant les résultats de tous les ajustements effectués, on constate que le modèle de deux paramètres qui reproduit le mieux les résultats expérimentaux pour les différents processus d'adsorption est le modèle de Langmuir avec des valeurs du coefficient de corrélation,  $R^2$ , supérieur à 0,98 lors de l'ajustement par régression linéaire et non linéaire.

Le reste des autres modèles reproduisent aussi acceptablement les résultats dans la plupart des cas, et peuvent atteindre d'autres paramètres reliés au processus d'adsorption. Par exemple, le modèle Dubinin-Radushkevich permet de donner une valeur de l'énergie d'adsorption,  $E$  (kJ/mol), constatant qu'elle varie de 42 à 272 kJ/mol pour le BM avec les différents adsorbants et entre 8 à 21 kJ/mol pour le MO avec les adsorbants préparés sauf pour le cas du processus MO/BentAO qui est 279 KJ/mol. Ces valeurs indiquent que dans la plupart des cas, le mécanisme du processus d'adsorption prédominant est physique. De même, nous avons obtenu également à partir de l'ajustement des données expérimentales avec le modèle de Temkin et avec un meilleur coefficient de corrélation  $R^2$   $\Delta Q$  (kJ/mol) qui varie dans la plage de 6 à 20 kJ/mol pour tous les processus, ce qui confirme que tous les processus étudiés sont des processus plutôt physiques mettant en jeu des interactions électrostatiques, l'adsorption est réversible et à tout moment les matériaux peuvent être régénérés par un processus de désorption et réutilisés plusieurs fois.

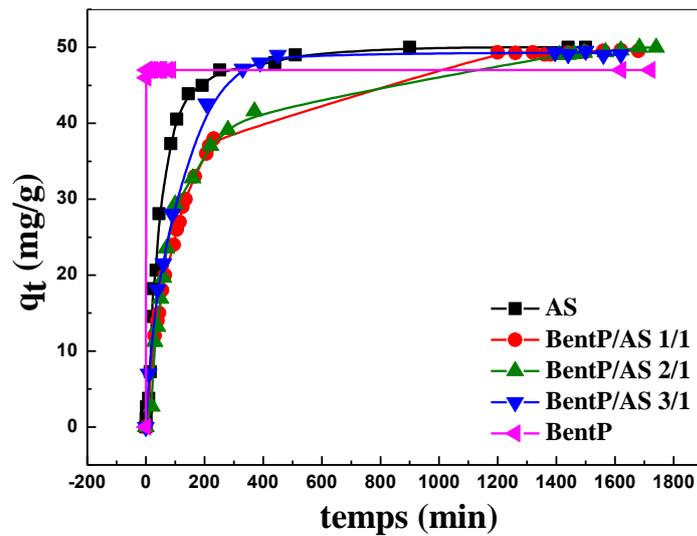
En ce qui concerne les modèles à trois paramètres, les trois modèles utilisés reproduisent acceptablement les résultats expérimentaux. Pour l'isotherme de Redlich-Peterson, les valeurs ci-dessus sont de  $R^2 > 0,99$  (sauf pour MO-BentP/AS 2/1) et le paramètre  $g$  de valeurs très proches de l'unité, ce qui indique, selon les limites représentant ce paramètre, le modèle tend vers le modèle de Langmuir. Le modèle de Sips reproduit aussi des résultats expérimentaux de manière appropriée pour les différents adsorbants avec les deux colorants, l'obtention de valeurs des capacités maximales d'adsorption semblables à ceux trouvés expérimentalement et à ceux obtenus avec le modèle de Langmuir. Enfin, les résultats obtenus avec le modèle de Toth sont très semblables à ceux trouvés avec le modèle de Sips.

### **4.3.2. Étude de la cinétique d'adsorption**

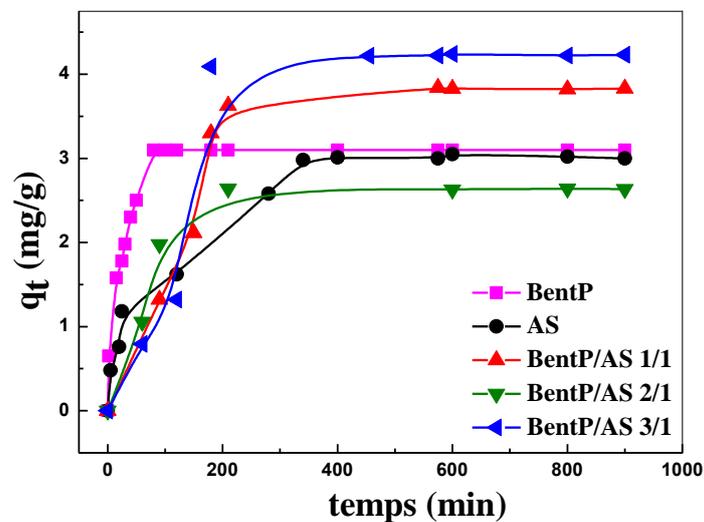
Les résultats des expériences menées en fonction du temps (étude de la cinétique du processus), sont présentés dans les **figures 4.4.a et b** et **4.5.a et b** pour la bentonite purifiée et la bentonite activée organophile respectivement ainsi que leurs composites. Les données d'adsorption obtenues ont été analysées avec des équations de cinétique de différents modèles. Le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, le modèle de pseudo-n ordre, le modèle d'Elovich, le modèle de la diffusion intraparticulaire et le modèle de la diffusion double exponentielle.

#### **4.3.2.1. Cas de la bentonite purifiée et ses composites**

Le taux d'adsorption est très important dans la conception et l'évaluation des adsorbants dans l'élimination des colorants de la solution. La cinétique d'adsorption du BM et du MO sur la bentonite purifiée et ses composites a été examinée et les résultats sont présentés sur les **figures 4.4 a et b**. Sur ces courbes on voit que les quantités adsorbées de BM et MO augmentent à mesure que le temps augmente, jusqu'à ce qu'elles atteignent des valeurs constantes ou valeurs d'équilibre.



**Figure 4.4.a.** Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite purifiée et ses composites.



**Figure 4.4.b.** Cinétique d'adsorption du méthyle orange sur la bentonite purifiée et ses composites.

Dans le **tableau 4.19**, on donne les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentale  $q_{e.exp}$  du BM et du MO sur la bentonite purifiée et ses composites ainsi que le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre.

**Tableau 4.19.** Quantités expérimentales et le temps d'équilibre : cinétique d'adsorption du BM et du MO sur les matériaux préparés.

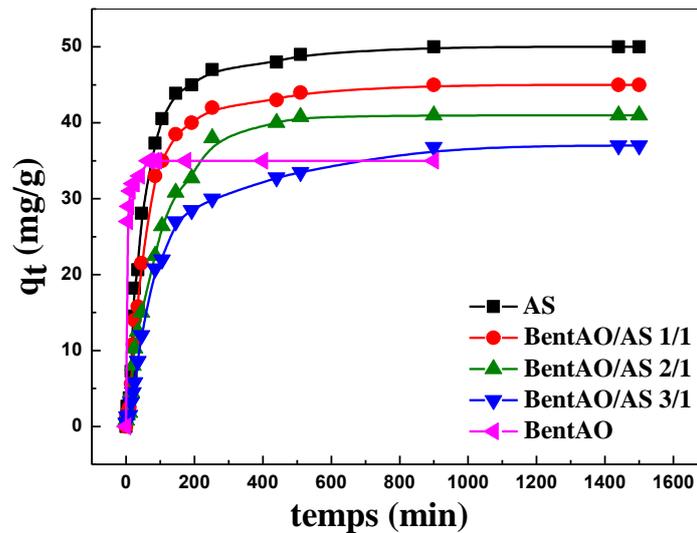
Adsorbant	$q_{e.exp}$ de BM (mg/g)	Temps d'équilibre (h)	$q_{e.exp}$ de MO (mg/g)	Temps d'équilibre (h)
<b>BentP</b>	47	0,033	3,1	1,33
<b>AS</b>	50	12-15	3	6-7
<b>BentP/AS 1/1</b>	50	24	3,8	3,5
<b>BentP/AS 2/1</b>	50	20	2,9	3
<b>BentP/AS 3/1</b>	49	8	4,09	3-4

L'adsorption rapide du BM sur la BentP montre une affinité élevée entre les molécules du BM et la surface de la bentonite purifiée, alors que, dans le cas du MO l'adsorption est lente et le rendement est très bas pour tous les supports étudiés. Le temps d'équilibre dans les processus BM-BentP et MO-BentP est respectivement de 2 min et 80 min, il est d'environ 20 à 24 h pour les processus BM-BentP/AS et de 3 à 4 h dans le cas de MO-BentP/AS. Ce temps diminue lorsque le rapport de la masse BentP/AS augmenté. Il se peut que le MO soit adsorbé lentement sur les échantillons en surface en raison de la répulsion entre la charge négative des billes d'AS provenant de la dissociation des groupes carboxyle et des molécules MO, puis il pénètre dans la feuille d'argile (Hameed et al., 2007) et est adsorbé par des interactions hydrophobes. Dans ce cas, une longue période est nécessaire.

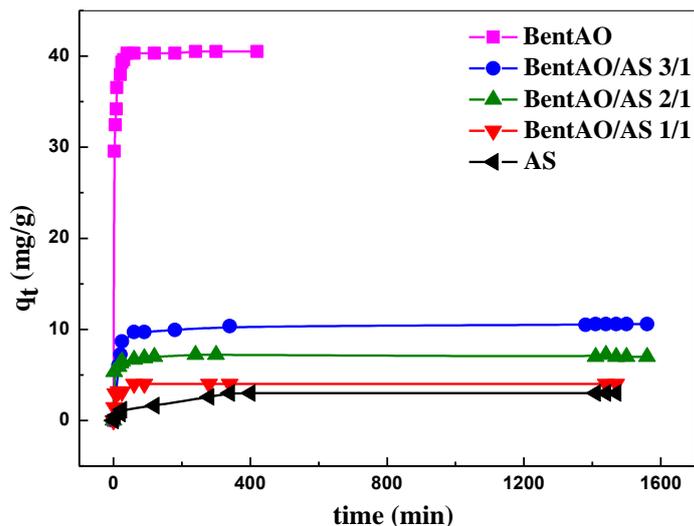
La plus grande capacité d'adsorption pour la même concentration de 50 mg/L est attribuée à l'AS et les composites où le rapport en argile est de 1/1 et de 2/1 dans le processus d'adsorption du BM en raison de l'existence de sites carboxyles qui peuvent se lier avec des molécules du BM. Dans le procédé d'adsorption du MO sur les mêmes matériaux, les capacités d'adsorption sont très faibles, ce qui indique que l'encapsulation dans l'alginate de sodium ne favorise pas le processus d'adsorption du MO, contrairement au processus d'adsorption du BM. Les courbes d'adsorption sont simples, lisses et continues conduisant à la saturation et formation d'une monocouche. Sur la base de ce résultat, le temps de contact a été fixé à 24 h pour le reste des expériences en discontinu pour s'assurer que l'équilibre est atteint dans tous les cas.

#### 4.3.2.2. Cas de la bentonite activée organophile et ses composites

Les courbes expérimentales sont représentées sur les **figures 4.5.a** et **4.5.b**. Les quantités adsorbées du BM et du MO augmentent à mesure que le temps augmente, jusqu'à ce que les quantités adsorbées atteignent une valeur constante. Les données d'adsorption obtenues ont été analysées avec des équations de cinétiques de différents modèles.



**Figure 4.5.a.** Cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite activée organophile et ses composites.



**Figure 4.5.b.** Cinétique d'adsorption du méthyle orange sur la bentonite activée organophile et ses composites.

Dans le **tableau 4.20**, nous donnons les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentales  $q_{e, \text{exp}}$  du BM et du MO sur la bentonite activée organophile et ses composites ainsi que le temps d'équilibre pour chaque processus.

**Tableau 4.20.** Quantité expérimentale et temps d'équilibre d'adsorption de 50mg/L de BM et de MO sur les matériaux préparés.

Adsorbant	$q_{e, \text{exp}}$ de BM (mg/g)	Temps d'équilibre (h)	$q_{e, \text{exp}}$ de MO (mg/g)	Temps d'équilibre (h)
<b>BentAO</b>	35	1	40,5	0,67
<b>AS</b>	50	12-15	3	6-7
<b>BentAO/AS 1/1</b>	45	12-15	4,01	6-8
<b>BentAO/AS 2/1</b>	41	12-15	7	6-8
<b>BentAO/AS 3/1</b>	37	12-15	10,57	6-8

D'après les courbes dans les **figures 4.5.a et b** et le **tableau 4.20**, on voit que l'adsorption rapide des deux colorants sur la BentAO montre une affinité élevée entre les molécules des colorants et la surface organophile de la bentonite. Le temps d'équilibre dans les processus BM-BentAO et MO-BentAO sont respectivement de 1 h et 40 min. Cependant, il est d'environ 12 à 15 h pour les processus MO-BentAO/AS et ce temps diminue lorsque le rapport de la masse BentAO/AS augmenté. En premier, le MO est adsorbé lentement sur les échantillons en surface en raison de la répulsion entre la charge négative des billes d'AS provenant de la dissociation des groupes carboxyle et des molécules anioniques du MO, puis il diffuse vers la surface de l'argile organophile ou il s'adsorbe par des interactions hydrophobes et des interactions dispersives dues à la liaison « pi » de la molécule. Dans ce cas, une longue période est nécessaire ([Hameed et al., 2007](#)). La plus grande capacité d'adsorption est attribuée à la BentAO, ce qui indique que l'encapsulation n'a pas favorisé le processus d'adsorption du MO, on voit que la quantité adsorbée augmente avec la quantité d'argile organophile contenue dans le composite. Pour les composites, pour la même concentration, la plus grande quantité adsorbée est attribuée au composite BentAO/AS 3/1. On peut donc dire que l'adsorption du MO est attribuée surtout à l'argile organophile.

Dans le processus d'adsorption du BM, la plus grande capacité d'adsorption pour la même concentration de 50 mg/L est attribuée à l'AS en raison de sites négatifs de l'AS qui peuvent se lier avec des molécules cationiques du BM. Les courbes d'adsorption sont simples, lisses et continues conduisant à la saturation et à la formation d'une monocouche. Sur la base de ces résultats, le temps de contact a été fixé à 24 h pour le reste des expériences en discontinu pour s'assurer que l'équilibre est atteint dans tous les cas.

#### 4.3.2.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les résultats de la cinétique d'adsorption ont été étudiés par différents modèles proposés dans la littérature. Les paramètres cinétiques correspondants ont été déterminés. Comme dans l'étude de l'équilibre, la qualité de l'ajustement a été analysée à l'aide de deux paramètres statistiques : le coefficient de corrélation  $R^2$  et l'erreur quadratique moyenne la EQM ou en anglais la RMSE. Les modèles que nous choisis sont : le modèle du pseudo premier, pseudo deuxième et pseudo  $n^{\text{ième}}$  ordre, le modèle d'Elovich, le modèle de la diffusion intraparticulaire et enfin le modèle de la diffusion double exponentielle.

##### ■ Modèle du pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898) est l'un des modèles les plus utilisés pour l'adsorption d'un soluté à partir d'une phase aqueuse et peut être exprimée comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad \text{Eq.4.20}$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et à un certain temps  $t$ , respectivement (mg/g) et  $K_1$  est la constante de vitesse du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ). Par l'intégration de cette expression entre les conditions aux limites  $t = 0, q_t = 0$  et  $t = t_f, q_t = q_{tf}$ , on obtient :

$$q_t = q_e \cdot \left(1 - e^{-K_1 \cdot t}\right) \quad \text{Eq.4.21}$$

Par régression non linéaire de cette expression peuvent être obtenus les paramètres du modèle  $q_e$  et  $K_1$ . La linéarisation de cette équation nous donne également les paramètres de cinétique par régression linéaire en traçant  $\ln(1 - q_t) = f(t)$

Dans les **tableaux 4.21** et **4.22** on donne les valeurs des paramètres obtenus de la modélisation des données expérimentales par le modèle de pseudo-premier ordre, pour la bentonite purifiée, la bentonite activée organophile et leurs composites.

**Tableau 4.21.** Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption du BM et du MO pour la bentonite purifiée et ses composites : paramètres du modèle du pseudo-premier ordre.

	Paramètres	BentP	AS	BentP/AS 1/1	BentP/AS 2/1	BentP/AS 3/1
	<i>Régression linéaire</i>					
BM	$q_e$ (mg/g)	47,01	35,82	42,11	38,76	21,59
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	3,580	0,008	0,004	0,003	0,006
	R <sup>2</sup>	1,000	0,900	0,659	0,834	0,795
	RMSE	0,000	0,405	2,124	1,089	1,756
	<i>Régression non-linéaire</i>					
BM	$q_e$ (mg/g)	47,00	48,96	49,11	48,65	49,15
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	3,849	0,016	0,007	0,007	0,010
	R <sup>2</sup>	1,000	0,993	0,994	0,983	0,997
	RMSE	0,005	1,635	1,159	2,281	0,964
	<i>Régression linéaire</i>					
MO	$q_e$ (mg/g)	2,75	2,61	1,12	0,44	7,50
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,031	0,006	0,005	0,004	0,018
	R <sup>2</sup>	0,978	0,961	-0,095	-0,233	0,533
	RMSE	0,086	0,140	2,811	3,929	1,127
	<i>Régression non-linéaire</i>					
MO	$q_e$ (mg/g)	3,12	2,96	3,92	2,71	5,01
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,036	0,010	0,007	0,013	0,005
	R <sup>2</sup>	0,974	0,929	0,842	0,895	0,785
	RMSE	0,164	0,318	0,594	0,357	0,903

**Tableau 4.22.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour la bentonite activée organophile et ses composites.

Paramètres	BentAO	AS	BentAO/AS 1/1	BentAO/AS 2/1	BentAO/AS 3/1
<i>Régression linéaire</i>					
<b>BM</b> $q_e$ (mg/g)	13,45	35,81	34,29	41,28	32,54
$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,058	0,008	0,010	0,005	
R <sup>2</sup>	0,649	0,900	0,912	0,983	0,965
RMSE	0,563	0,405	0,370	0,206	0,254
<i>Régression non-linéaire</i>					
$q_e$ (mg/g)	34,03	48,96	44,29	40,84	35,65
$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,273	0,016	0,013	0,010	0,008
R <sup>2</sup>	0,976	0,993	0,993	0,996	0,991
RMSE	1,402	1,635	1,400	0,909	1,364
<i>Régression linéaire</i>					
<b>MO</b> $q_e$ (mg/g)	4,59	2,61	2,34	0,95	2,10
$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,026	0,006	0,054	0,001	0,003
R <sup>2</sup>	0,512	0,961	0,482	0,395	0,586
RMSE	1,318	0,140	0,477	0,893	1,006
<i>Régression non-linéaire</i>					
$q_e$ (mg/g)	39,04	2,98	3,80	6,83	10,35
$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,588	0,009	0,225	0,760	0,061
R <sup>2</sup>	0,951	0,971	0,942	0,956	0,987
RMSE	2,278	0,281	0,352	0,377	0,329

Le modèle de la cinétique de pseudo-premier ordre est reproduit bien dans tous les cas pour l'ajustement non linéaire avec des coefficients de déterminations supérieurs à 0.92. Dans ce cas, les valeurs obtenues de la capacité d'adsorption,  $q_m$ , sont très semblables à ceux trouvés expérimentalement et les valeurs de la constante de vitesse du modèle montrent que les résultats sont très similaires dans tous les cas.

#### ■ Modèle de pseudo-second ordre

La cinétique de pseudo-second ordre est basée sur la capacité d'adsorption de la phase solide. Ce modèle permet de prédire le comportement du processus sur une large gamme de conditions de fonctionnement. L'équation de pseudo-second ordre peut être exprimée comme suit (Gomri et al., 2016):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq.4.22}$$

Où  $k_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second ordre, g/(mg.min).

Par l'intégration de cette expression entre les conditions aux limites  $t = 0, q_t = 0$  et  $t = t_f, q_t = q_{tf}$ , on obtient :

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad \text{Eq.4.23}$$

$$\text{Avec } K_2 \cdot q_e^2 = h \quad \text{Eq.4.24}$$

Où  $h$  est la vitesse d'adsorption initiale, mg/(g.min).

Par une régression non linéaire et linéaire de cette expression, on peut obtenir des valeurs et des paramètres  $q_e$  et  $K_2$ .

Les **tableaux 4.23 et 4.24** montrent les valeurs des paramètres obtenus de la modélisation des données expérimentales par le modèle de pseudo-second ordre, pour la bentonite purifiée, la bentonite activée organophile avec leurs composites.

Il est à noter que le modèle de pseudo-second ordre représente encore mieux les résultats que le modèle de pseudo-premier ordre. Dans tous les cas, la valeur de  $R^2$  est entre 0,95 et 1 et le RMSE est proche de zero, de sorte qu'il peut être considéré que ce modèle permet de régler de manière adéquate la cinétique du procédé.

**Tableau 4.23.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique de pseudo-second ordre pour la bentonite purifiée et ses composites.

Paramètres	BentP	AS	BentP/AS 1/1	BentP/AS 2/1	BentP/AS 3/1
<i>Régression linéaire</i>					
<i>q<sub>e</sub></i> (mg/g)	46,99	52,14	52,94	53,71	51,07
<i>K<sub>2</sub></i> *10 <sup>4</sup> (g/mg.min)	12,2E+4	3,84	1,81	1,43	3,69
<i>h</i> (mg/g.min)	26909,71	1,044	0,508	0,411	0,963
R <sup>2</sup>	1	0,997	1,000	0,992	0,999
RMSE	0	0,507	0,146	1,195	0,416
<i>Régression non-linéaire</i>					
<i>q<sub>e</sub></i> (mg/g)	47,04	54,01	53,18	52,80	53,10
<i>K<sub>2</sub></i> *10 <sup>4</sup> (g/mg.min)	1,17E+4	3,80	1,77	1,86	2,69
<i>h</i> (mg/g.min)	2588,931	1,108	0,501	0,519	0,758
R <sup>2</sup>	0,999	0,981	0,998	0,989	0,983
RMSE	0,123	2,68	0,63	1,75	2,31
<i>Régression linéaire</i>					
<i>q<sub>e</sub></i> (mg/g)	3,19	3,35	4,59	2,57	12,16
<i>K<sub>2</sub></i> *10 <sup>3</sup> (g/mg.min)	29,9	4,68	1,61	14,5	0,11
<i>h</i> (mg/g.min)	0,004	0,053	0,034	0,096	0,016
R <sup>2</sup>	0,999	0,975	0,819	0,946	-----
RMSE	2,056	10,13	19,17	19,09	28,13
<i>Régression non-linéaire</i>					
<i>q<sub>e</sub></i> (mg/g)	3,37	3,40	4,86	3,09	7,41
<i>K<sub>2</sub></i> *10 <sup>3</sup> (g/mg.min)	17,0	3,0	5,0	0,45	0,043
<i>h</i> (mg/g.min)	0,193	0,035	0,118	0,004	0,002
R <sup>2</sup>	0,968	0,951	0,804	0,829	0,771
RMSE	0,181	0,262	0,662	0,456	0,932

**Tableau 4.24.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique de pseudo-second ordre pour la bentonite activée organophile et ses composites.

Paramètres	BentAO	AS	BentAO/AS 1/1	BentAO/AS 2/1	BentAO/AS 3/1
<i>Régression linéaire</i>					
<b>BM</b> $q_e$ (mg/g)	35,06	52,14	47,48	44,13	40,54
$K_2 \cdot 10^4$ (g/mg.min)	246	3,84	3,33	2,62	2,07
$h$ (mg/g.min)	30,19	1,04	0,75	0,56	0,34
$R^2$	1,000	0,997	0,994	0,991	0,990
RMSE	0,027	0,507	0,786	1,044	1,191
<i>Régression non-linéaire</i>					
$q_e$ (mg/g)	35,22	54,01	49,17	45,70	40,60
$K_2 \cdot 10^4$ (g/mg.min)	160	3,80	3,50	2,64	2,49
$h$ (mg/g.min)	19,85	1,11	0,85	0,55	0,41
$R^2$	0,996	0,982	0,979	0,986	0,985
RMSE	0,55	2,68	2,57	1,81	1,68
<i>Régression linéaire</i>					
<b>MO</b> $q_e$ (mg/g)	40,62	854,70	40,36	7,04	10,62
$K_2 \cdot 10^2$ (g/mg.min)	2,63	8,24E-04	2,02	3,89	1,07
$h$ (mg/g.min)	43,44	6,02	32,84	19,26	1,21
$R^2$	1,000	0,668	1,000	1,000	1,000
RMSE	0,009	0,504	0,014	1,545	0,291
<i>Régression non-linéaire</i>					
$q_e$ (mg/g)	40,42	3,18	4,00	6,92	10,65
$K_2 \cdot 10^2$ (g/mg.min)	2,60	0,50	8,40E-02	19,8	1,00
$h$ (mg/g.min)	42,48	0,05	1,35	9,48	1,13
$R^2$	0,991	0,958	0,966	0,974	0,987
RMSE	0,987	0,240	0,228	0,289	0,332

#### ■ Modèle de pseudo-n ordre

Certains auteurs (Ozer, 2007) indiquent que, compte tenu de la diversité des mécanismes qui peuvent être impliqués dans le processus d'adsorption, le calcul de la constante de vitesse et l'ordre de la réaction peut être une méthode plus recommandée. Ozer 2007, propose un modèle de pseudo-n ordre qui peut être représentée par l'équation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_n \cdot (q_e - q_t)^n \quad \text{Eq.4.25}$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et à un certain temps  $t$ , respectivement (mg/g) et  $k_n$  est la constante de vitesse de pseudo-n ordre, ( $\text{min}^{-1} \cdot (\text{mg/g})^{1-n}$ ) et  $n$  est l'ordre de la réaction. Par intégration de cette expression entre les conditions aux limites  $t = 0, q_t = 0$  et  $t = t_f, q_t = q_{tf}$ , on obtient :

$$q_t = q_e - \left[ (n-1) \cdot k_n \cdot t + q_e^{(1-n)} \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad \text{Eq.4.26}$$

A partir de cette expression, en utilisant une régression non linéaire, les paramètres du modèle peuvent être obtenus.

Les **tableaux 4.25 et 4.26** montrent les valeurs des paramètres obtenus de la modélisation des données expérimentales par le modèle de pseudo-n ordre, pour la bentonite purifiée, bentonite activée organophile avec leurs composites.

**Tableau 4.25.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique de pseudo-n ordre pour la bentonite purifiée et ses composites : régression non linéaire

	Paramètres	BentP	AS	BentP/AS 1/1	BentP/AS 2/1	BentP/AS 3/1
BM	$q_e$ (mg/g)	47,00	49,19	50,72	50,44	49,36
	$K_n(\text{min}^{-1} \cdot (\text{mg/g})^{1-n})$	3,85	1,28E-2	8,91E-4	9,46E-4	7,45E-3
	$n$	1,00	1,07	1,58	1,58	1,09
	$R^2$	1,000	0,993	0,999	0,991	0,997
	RMSE	0,006	1,669	0,421	0,963	13,55
MO	$q_e$ (mg/g)	3,15	3,25	3,90	2,73	4,40
	$K_n(\text{min}^{-1} \cdot (\text{mg/g})^{1-n})$	3,26E-2	4,33E-3	9,13E-3	1,28E-2	9,56E-3
	$n$	1,20	2,18	0,72	0,84	0,56
	$R^2$	0,973	0,954	0,822	0,878	0,713
	RMSE	0,167	0,235	0,631	0,385	1,044

**Tableau 4.26.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique de pseudo-n ordre pour la bentonite activée organophile et ses composites.

	Paramètres	BentAO	AS	BentAO/AS 1/1	BentAO/AS 2/1	BentAO/AS 3/1
BM	$q_e$ (mg/g)	35,73	49,20	44,17	41,12	36,44
	$K_n(\text{min}^{-1}(\text{mg/g})^{1-n})$	6,82E-3	1,28E-2	1,62E-2	7,07E-3	4,14E-3
	$n$	2,33	1,07	-	1,10	1,22
	$R^2$	0,997	0,993	0,994	0,997	0,991
	RMSE	0,516	1,669	1,439	0,905	1,319
MO	$q_e$ (mg/g)	41,57	3,25	4,07	7,35	10,48
	$K_n(\text{min}^{-1}(\text{mg/g})^{1-n})$	3,72E-3	4,33E-3	6,22E-2	1,89E-2	2,54E-2
	$n$	2,66	2,18	2,30	3,92	1,50
	$R^2$	0,994	0,954	0,965	0,990	0,989
	RMSE	0,806	0,254	0,234	0,183	0,307

On observe que le modèle de la cinétique de pseudo-nième ordre reproduit bien les résultats expérimentaux pour les différents processus d'adsorption avec  $R^2 > 0.99$  sauf pour les cas du processus MO-BentP/AS 1/1 ; 2/1 et 3/1 où  $R^2$  est compris entre 0.7 et 0.8. Les valeurs trouvées pour l'ordre de réaction  $n$  sont différentes. On note que les valeurs de  $n$  dans les processus d'adsorption de BM/BentP et les billes composites est proche de 1, alors qu'elles sont comprises entre 0.5 et 2 pour le MO avec les mêmes adsorbants et aussi pour le BM avec la BentAO et les billes composites. On remarque que la réaction est d'ordre 2 pour les processus de MO avec la BentAO et ses composites sauf pour la BentAO/AS 2/1 qui est d'ordre égal à 3.92. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par l'application de modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

#### ■ Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich a été largement utilisée pour décrire la cinétique de chimisorption des gaz sur des surfaces solides. De nombreux auteurs ont appliqué ce modèle pour simuler la cinétique d'adsorption en phase liquide. L'équation d'Elovich peut être représentée par l'expression suivante (Auta et Hameed, 2011 (a)) :

$$\frac{dq_t}{dt} = a.e^{(-b.q_t)} \quad \text{Eq.4.27}$$

Où  $a$  et  $b$  sont les paramètres du modèle. Le paramètre  $a$  représente le taux initial de sorption (mg/g.min) et le paramètre  $b$  est liée à l'extension de la zone occupée (g/mg).

L'intégration de cette expression entre les conditions aux limites  $t = 0, q_t = 0$  et  $t = t_f, q_t = q_t$ , et en réarrangeant les termes, on obtient:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + a \cdot b \cdot t) \quad \text{Eq.4.28}$$

A partir de cette expression, en utilisant une régression non linéaire, les paramètres du modèle peuvent être obtenus.

Les **tableaux 4.27 et 4.28** montrent les valeurs des paramètres obtenus de la modélisation les données expérimentales par le modèle d'Elovitch, pour la bentonite purifiée et la bentonite activée organophile avec leurs composites.

**Tableau 4.27.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique d'Elovitch pour la bentonite purifiée et ses composites.

	Paramètres	BentP	AS	BentP/AS 1/1	BentP/AS 2/1	BentP/AS 3/1
<b>BM</b>	$a(\text{mg/g.min})$	1,38E-45	2,681	1,267	1,125	2,635
	$b (\text{g/mg})$	2,309	0,104	0,105	0,102	0,117
	$R^2$	0,964	0,911	0,974	0,957	0,917
	RMSE	0,809	5,843	2,436	3,609	5,108
<b>MO</b>	$a(\text{mg/g.min})$	1,121	0,081	0,059	0,181	0,027
	$b (\text{g/mg})$	2,001	1,315	0,842	1,833	0,382
	$R^2$	0,919	0,969	0,768	0,762	0,759
	RMSE	0,289	0,211	0,720	0,538	0,958

**Tableau 4.28.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique d'Elovitch pour la bentonite activée organophile et ses composites.

	Paramètres	BentAO	AS	BentAO/AS 1/1	BentAO/AS 2/1	BentAO/AS 3/1
BM	$a(\text{mg/g.min})$	6,15E-7	2,681	1,834	1,041	0,698
	$b(\text{g/mg})$	0,650	0,104	0,109	0,109	0,116
	$R^2$	0,978	0,911	0,913	0,934	0,944
	RMSE	1,370	5,843	5,292	4,068	3,351
MO	$a(\text{mg/g.min})$	2,59E07	0,168	425,574	1,69E+10	3871,477
	$b(\text{g/mg})$	0,528	1,907	3,309	4,474	1,478
	$R^2$	0,973	0,932	0,880	0,978	0,939
	RMSE	1,707	0,309	0,433	0,272	0,721

Les résultats indiquent que, en général, ce modèle reproduit les résultats expérimentaux acceptables pour tous les adsorbants avec  $R^2 > 0.9$  sauf pour le processus MO-BentP/AS 1/1 ; 2/1 et 3/1 qui est de 0.75.

#### ■ Modèle de la diffusion intraparticulaire

Le modèle de la diffusion intraparticulaire est fondé sur la théorie proposée par [Weber et Morris, 1963](#). Ce modèle peut être représenté par l'expression suivante :

$$q_t = K_{id} \cdot t^{0.5} + c \quad \text{Eq.4.29}$$

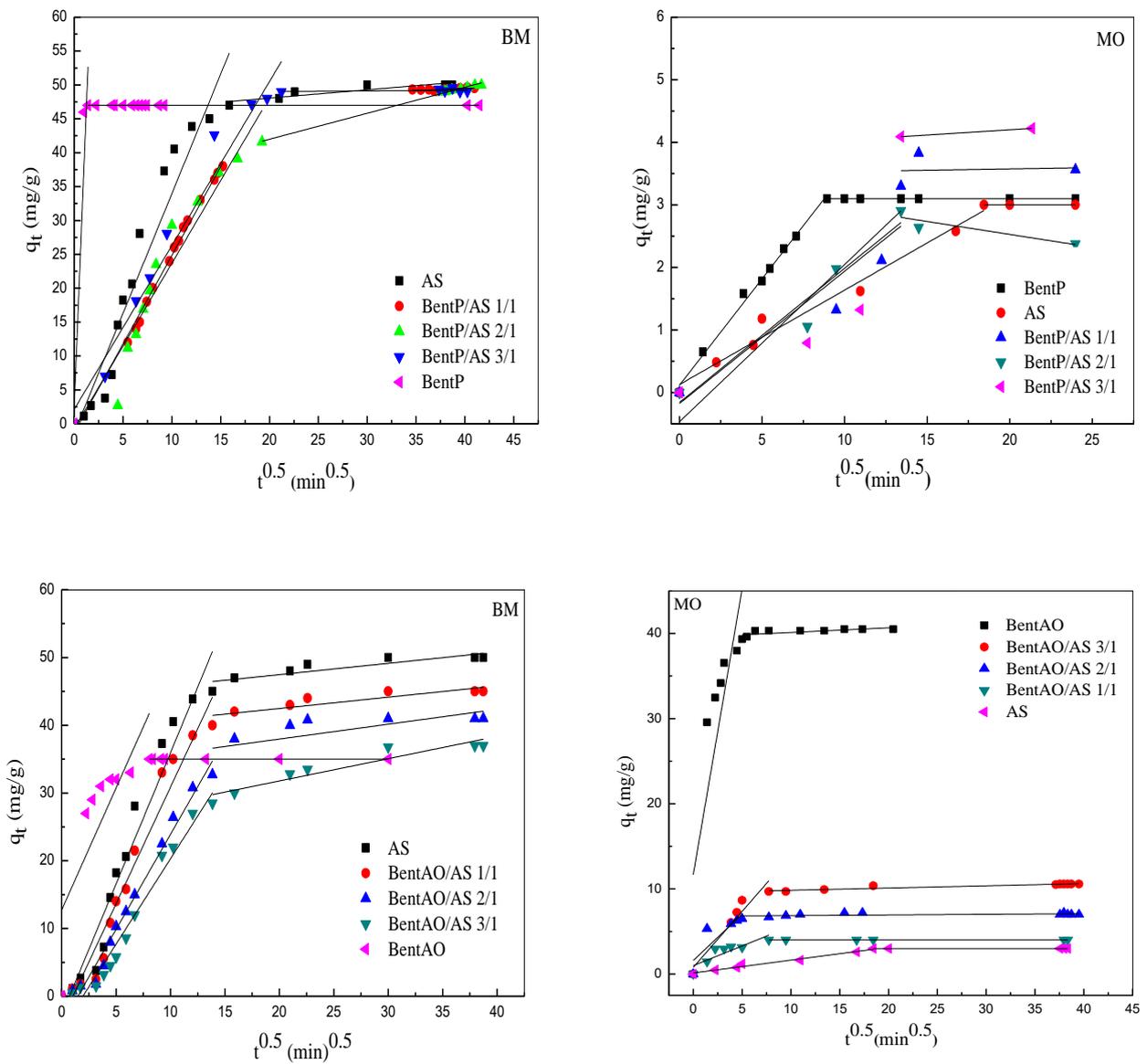
Où  $q_t$ , est la capacité d'adsorption à un certain temps  $t$ , (mg/g) et  $k_{id}$  est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg/g. min<sup>-1/2</sup>).

Par conséquent, si ce modèle est satisfaisant, la représentation  $q_t$  en fonction de  $t^{0.5}$  devrait se traduire par une ligne droite de pente  $K_{id}$ .

La **figure 4.6** montre que le tracé de  $q_t$  en fonction de  $t^{0.5}$  donne deux régions différentes ce qui confirme que la diffusion intraparticulaire n'est pas le seul mécanisme impliqué dans le processus d'adsorption. Si c'était le cas alors on aurait observé une seule ligne. De plus, [Ho \(Ho et al., 2003\)](#) a démontré que si la diffusion intraparticulaire était le seul mécanisme impliqué dans l'adsorption d'un soluté sur un adsorbant, il est essentiel que la droite  $q_t = f(t^{0.5})$  passe par l'origine. Comme nos tracés  $q_t = f(t^{0.5})$  ne passent pas par l'origine et présentent plusieurs droites, on peut dire que la première région observée correspond à la diffusion externe

où le processus est très rapide, la partie suivante correspond à la diffusion intraparticulaire et la dernière région où la vitesse est extrêmement lente correspond à l'équilibre d'adsorption.

Les constantes obtenues dans le modèle de la diffusion intraparticulaire sont données dans les **tableaux 4.29 et 4.30**. Ceux-ci montrent que la vitesse de diffusion intraparticulaire est acceptable pour le colorant BM. Par contre cette vitesse est très faible dans le cas du MO. On remarque aussi que la diffusion intraparticulaire est plus élevée pour la BentP et les billes composites que pour la BentAO et les billes composites. Les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  sont assez élevées mais restent quand même inférieures à ceux observées dans le modèle du pseudo-second ordre. Le phénomène de diffusion existe et opère simultanément avec les autres mécanismes impliqués dans les processus.



**Figure 4.6.** Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption par la diffusion intraparticulaire pour les différents matériaux.

Les **tableaux 4.29** et **4.30** présentent les valeurs des paramètres obtenus de la modélisation des données expérimentales par le modèle de la diffusion intraparticulaire. pour la bentonite purifiée. la bentonite activée organophile avec leurs composites.

**Tableau 4.29.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique de diffusion intraparticule pour la bentonite purifiée et ses composites.

		Paramètres	BentP	AS	BentP/AS 1/1	BentP/AS 2/1	BentP/AS 3/1
<b>BM</b>	étape 1	$K_1$	35,59	3,53	2,62	2,44	2,42
		$R^2$	0,857	0,935	0,994	0,928	0,967
		RMSE	10,14	4,57	0,82	3,76	3,38
	étape 2	$K_2$	4,51E-16	0,12	0,061	0,383	0,0102
		$R^2$	----	0,776	0,389	0,994	0,116
		RMSE	2,89E-14	0,59	0,15	0,21	0,24
<b>MO</b>	étape 1	$K_1$	0,340	0,151	0,212	0,214	0,251
		$R^2$	0,993	0,976	0,794	0,913	0,521
		RMSE	0,086	0,171	0,629	0,367	1,231
	étape 2	$K_2$	8,53E-33	-2,23E-16	0,004	-0,041	0,017
		$R^2$	1	----	----	0,651	----
		RMSE	5,25E-16	8,74E-16	0,37	0,16	0

**Tableau 4.30.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique de diffusion intraparticule pour la bentonite activée organophile et ses composites.

		Paramètres	BentAO	AS	BentAO/AS 1/1	BentAO/AS 2/1	BentAO/AS 3/1
<b>BM</b>	étape 1	$K_1$	3,61	3,88	3,45	2,81	2,52
		$R^2$	0,572	0,950	0,955	0,979	0,966
		RMSE	7,408	3,816	3,203	1,686	1,948
	étape 2	$K_2$	2,78E-16	1,67E-01	1,67E-01	0,219	0,329
		$R^2$	--	0,735	0,735	0,420	0,879
		RMSE	7,37E-15	0,979	0,979	2,339	1,213
<b>MO</b>	étape 1	$K_1$	6,714	0,151	0,462	1,089	1,313
		$R^2$	0,662	0,976	0,703	0,651	0,901
		RMSE	7,930	0,171	0,736	1,607	1,198
	étape 2	$K_2$	0,0544	0	-0,0001	0,0076	0,0261
		$R^2$	0,469	--	0,056	0,172	0,891
		RMSE	0,305	0,000	0,003	0,200	0,124

#### ■ Modèle de la diffusion double exponentielle

Le modèle de la diffusion double exponentielle est basée sur un mécanisme d'adsorption sur deux propositions par [Wilczak et Keinath, 1993](#). Il est utilisé par divers auteurs pour expliquer la cinétique d'adsorption à différents stades du système adsorbat/adsorbant sachant

que les étapes qui contrôlent le processus sont ceux qui sont liés à la diffusion sur la surface externe de la particule et/ou diffusion intraparticulaire. Ce modèle à double exponentielle a été également proposé pour décrire la cinétique d'adsorption en tenant compte que le solide possède deux sites de liaison différents, un qui est rapidement équilibré et un autre qui réagit plus lentement (Wilczak et Keinath, 1993). Le modèle double exponentielle peut être représenté par l'équation suivante :

$$q_t = q_e - \frac{D_1}{m_s} \cdot e^{-K_{D1} \cdot t} - \frac{D_2}{m_s} \cdot e^{-K_{D2} \cdot t} \quad \text{Eq.4.30}$$

Où  $D_1$  et  $D_2$  sont les paramètres de vitesse d'adsorption de l'étape rapide et lente respectivement (mg/L),  $K_{D1}$  et  $K_{D2}$  sont les paramètres de transfert de matière de l'étape rapide et lente, respectivement, qui contrôlent la cinétique ( $\text{min}^{-1}$ ) et  $m_s$  est la concentration d'adsorbant utilisée (g/L). Ce modèle propose que le paramètre de transfert de masse de l'étape rapide,  $K_{D1}$ , assume la diffusion dans la surface extérieure et intérieure, tandis que le paramètre de transfert de masse de l'étape lente,  $K_{D2}$ , ne prend que la diffusion interne. Les deux coefficients sont liés aux coefficients de transfert externe de masse  $k_e$ , (m/min) et interne  $k_i$ , (m/min) par les expressions suivantes (Wilczak et Keinath, 1993):

$$K_{D1} = (k_e + k_i) \cdot S_e \cdot w \cdot \frac{C_0}{C_0 - C_{eq}} \quad \text{Eq.4.31}$$

$$K_{D2} = (k_i) \cdot S_i \cdot w \cdot \frac{C_0}{C_0 - C_{eq}} \quad \text{Eq.4.32}$$

Où  $S_e$  et  $S_i$  sont les surfaces externes et internes ( $\text{m}^2/\text{g}$ ),  $C_0$  et  $C_{eq}$  sont la concentration initiale et à l'équilibre du colorant (mg/L) et  $w$  est la concentration d'adsorbant ( $\text{g}/\text{m}^3$ ).

Les **tableaux 4.31** et **4.32** montrent les valeurs des paramètres obtenus de la modélisation les données expérimentales par le modèle de diffusion double exponentielle, pour la bentonite purifiée, la bentonite activée organophile avec leurs composites.

**Tableau 4.31.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique de diffusion double exponentielle pour la bentonite purifiée et ses composites.

	Paramètres	BentP	AS	BentP/AS 1/1	BentP/AS 2/1	BentP/AS 3/1
BM	$q_e$ (mg/g)	47,00	50,44	49,36	53,47	49,39
	$D_1$ (mg/L)	48,64	46,86	70,98	38,98	3,42
	$D_2$ (mg/L)	3,68	4629,00	42,25	16,77	45,97
	$K_{D1}$ ( $min^{-1}$ )	1,637	0,019	0,041	0,013	0,236
	$K_{D2}$ ( $min^{-1}$ )	1,986	0,002	0,006	0,001	0,009
	$R^2$	1,000	0,993	1,000	0,993	0,999
	RMSE	5,8E-9	35,864	1,774	31,945	3,071
MO	$q_e$ (mg/g)	3,15	3,26	3,91	2,71	4,20
	$D_1$ (mg/L)	0,50	2,71	2,05	1,46	2,0
	$D_2$ (mg/L)	2,649	0,545	2,046	1,358	2,0
	$K_{D1}$ ( $min^{-1}$ )	22,040	0,005	0,008	0,013	0,019
	$K_{D2}$ ( $min^{-1}$ )	0,030	19,090	0,008	0,013	0,10
	$R^2$	0,990	0,963	0,384	0,590	0
	RMSE	9402,0	0,213	1,379	0,498	0

**Tableau 4.32.** Paramètres de modélisation des résultats expérimentaux au modèle cinétique de diffusion double exponentielle pour la bentonite activée organophile et ses composites.

	Paramètres	BentAO	AS	BentAO/AS 1/1	BentAO/AS 2/1	BentAO/AS 3/1
BM	$q_e$ (mg/g)	35,01	50,44	46,33	41,07	38,78
	$D_1$ (mg/L)	9,69	46,86	3,74	35,65	31,54
	$D_2$ (mg/L)	25,32	4,63	43,68	5,82	8,52
	$K_{D1}$ ( $min^{-1}$ )	0,054	0,019	0,001	0,009	0,012
	$K_{D2}$ ( $min^{-1}$ )	0,005	0,002	0,016	0,025	0,001
	$R^2$	0,997	0,993	0,994	0,996	0,994
	RMSE	2,34	35,86	26,66	11,80	14,60
MO	$q_e$ (mg/g)	40,38	3,06	4,03	7,06	10,58
	$D_1$ (mg/L)	13,15	2,46	2,83	1,82	9,73
	$D_2$ (mg/L)	27,24	0,60	1,25	5,24	0,90
	$K_{D1}$ ( $min^{-1}$ )	0,102	0,006	0,442	0,037	0,071
	$K_{D2}$ ( $min^{-1}$ )	5,9E-11	0,221	0,028	0,069	0,003
	$R^2$	0,999	0,972	0,972	0,995	0,993
	RMSE	1,577	0,232	0,302	0,169	0,514

Le modèle de double exponentielle reproduit ainsi la cinétique de diffusion d'adsorption du BM et du MO sur les différents matériaux préparés. Comme il a été noté ci-dessus,  $K_{D1}$  et

$K_{D2}$ , sont des paramètres liés à la vitesse du processus. Il est à noter que, en général, les valeurs des paramètres de transfert rapide ( $K_{D1}$ ) sont dans la plupart des cas bien supérieures à celles du paramètre de l'étape lente ( $K_{D2}$ ).

Enfin, comme indiqué ci-dessus, ce modèle est également appliqué à des procédés dans lesquels le mécanisme peut être lié à l'existence de deux sites de liaison différents. En premier lieu, la liaison adsorbat-surface se produit rapidement, tandis que la seconde liaison se fixe plus lentement.

#### 4.4. Conclusion

Dans le cas d'étude des isothermes d'adsorption, on a observé que pour tous les ajustements, le modèle qui reproduit le mieux les résultats expérimentaux pour les deux adsorbants et leurs composites ainsi que pour l'alginate de sodium est le modèle de Langmuir, obtenu avec des valeurs du coefficient de régression,  $R^2$ , supérieur à 0,99 lors de l'ajustement par une régression linéaire et non linéaire. Par conséquent, on peut conclure que le processus d'adsorption de BM et MO sur les différents adsorbants préparés répondent aux hypothèses de Langmuir, puisqu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées et l'adsorption est en monocouche. Sur les **tableaux 4.33** et **4.34**, on donne toutes les quantités maximums de BM et MO retenues par les adsorbants. Sur ces tableaux on remarque que la modification de l'argile contribue de beaucoup à l'amélioration de la quantité adsorbée. Elle passe de 344 mg/g pour la BentP à 1110 mg/g pour la BentP/AS 1/1. Pour le méthyle orange, l'encapsulation améliore le processus en favorisant la séparation adsorbant-adsorbat, malgré les faibles valeurs des quantités adsorbées, elles restent au-dessus des normes admises pour la purification des eaux.

Pour la cinétique, il a été montré que toutes les augmentations de vitesse sont reliées aux modifications appliquées sur la bentonite. Dans tous les cas, les taux initiaux de la phase lente sont beaucoup plus petits que ceux de la phase rapide. En outre, l'écart entre les vitesses initiales de chaque étage peut être une indication du mécanisme du processus. Ainsi, la phase rapide implique la diffusion interne et externe et est fortement tributaire de l'affinité colorant-matériau et la vitesse dans le solide. Cependant, la phase lente est contrôlée par la diffusion à l'intérieur de la particule, ce qui devrait être indépendant du colorant. De plus, en comparant les vitesses de traitement des argiles encapsulées avec celles de base, des différences significatives sont observées, ce qui indique que les modifications effectuées sur la structure de la bentonite sont efficaces et améliorent bien les propriétés de surfaces de cet élément. Enfin, comme indiqué ci-dessus, le modèle de pseudo-second ordre est le meilleur modèle qui représente les

cinétiques d'adsorption. Il est également appliqué à des procédés dans lesquels le mécanisme peut être lié à l'existence de deux sites de liaison différents. En premier lieu, la liaison colorant-adsorbant se produit rapidement, tandis que la seconde se fixe plus lentement.

**Tableau 4.33.** Capacités d'adsorption expérimentales des isothermes d'adsorption du BM.

<b>Adsorbants</b>	<b><math>q_{e.exp}</math> du BM (mg/g)</b>
<b>AS</b>	1213
<b>BentP/AS 1/1</b>	1170
<b>BentAO/AS 1/1</b>	721,6
<b>BentAO /AS 2/1</b>	693,9
<b>BentP/AS 2/1</b>	611
<b>BentP/AS 3/1</b>	545
<b>BentAO /AS 3/1</b>	394,2
<b>BentP</b>	344,02
<b>BentAO</b>	180

**Tableau 4.34.** Capacités d'adsorption expérimentales des isothermes d'adsorption du MO.

<b>Adsorbants</b>	<b><math>q_{e.exp}</math> du MO (mg/g)</b>
<b>BentAO</b>	140
<b>BentAO /AS 3/1</b>	54,3
<b>BentAO /AS 2/1</b>	29
<b>BentAO/AS 1/1</b>	15,8
<b>BentP</b>	12,61
<b>BentP/AS 3/1</b>	10,73
<b>BentP/AS 2/1</b>	9,18
<b>BentP/AS 1/1</b>	6,99
<b>AS</b>	4,91

# **Chapitre 5**

## ***Etude du processus d'adsorption en réacteur continu***

## Chapitre 5 : Etude du processus d'adsorption en réacteur continu

Dans ce chapitre, l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite purifiée/alginiate de sodium 1/1 (BentP/AS 1/1) est étudiée dans un processus en continu sur un lit fixe d'adsorbant. Pour ce faire, il a d'abord été étudié la courbe de rupture de l'adsorbant avec le polluant pour déterminer les points de rupture et de saturation de l'adsorbant ainsi que le temps nécessaire pour une conversion entre la concentration initiale et finale égale à « 1 » qui veut dire que le polluant ne peut plus s'adsorber sur l'adsorbant et que celui-ci est totalement saturé par le polluant. Ensuite, nous avons étudié l'effet des différents paramètres qui ont de l'influence sur le processus comme le débit de solution à traiter, la masse de l'adsorbant qui est traduite par la hauteur du lit et l'effet de la concentration initiale du polluant sur la capacité d'adsorption.

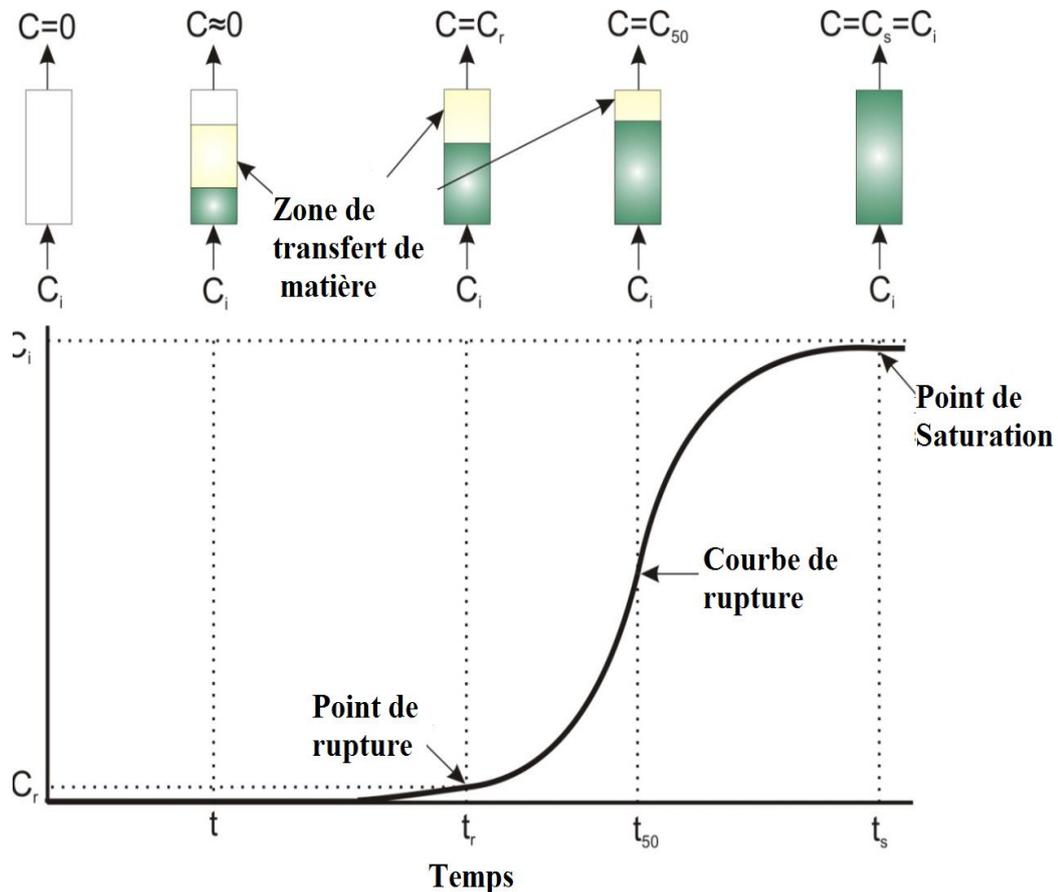
### 5.1. Introduction

Comme indiqué précédemment, le processus d'adsorption est un contact solide-liquide. Par conséquent, du point de vue de son application industrielle, l'intérêt de ce contact est d'effectuer une adsorption en continu, de sorte que la phase solide mise en contact avec la solution contenant le polluant, retient en continu les molécules du polluant jusqu'à sa saturation totale.

Bien que des études d'adsorption en discontinue fournissent des informations très utiles en ce qui concerne le processus, l'application de cette technologie à un processus industriel de purification des eaux usées nécessite l'utilisation de colonnes avec un écoulement continu (Ataei-Germi et Nematollahzadeh, 2016). Dans les systèmes d'adsorption en continu, la concentration du polluant dans la phase liquide et la phase solide varie beaucoup dans le temps, de sorte que la conception et l'optimisation des colonnes à lit fixe est particulièrement difficile si on ne dispose pas d'un modèle à approximation quantitative. À cet égard, le comportement dynamique de la colonne à lit fixe est décrite en termes de profil « concentration d'effluent-temps » (Auta et Hameed, 2014) ce qui est connu comme la courbe de rupture ou de percée.

Une courbe de rupture typique est représentée sur la **figure 5.1**. Elle représente la relation entre la concentration du contaminant à la sortie et à l'entrée de la colonne en fonction

du temps ou du volume distribué. La zone de transfert de masse est la surface du lit dans lequel l'adsorption se produit.



**Figure 5.1.** Courbe de percée, relation entre les concentrations à l'entrée et à la sortie de la colonne en fonction du temps (Tenorio Rivas, 2006).

Le fluide entrant dans la colonne est véhiculé à travers un lit fixe d'adsorbant de telle sorte que, lorsqu'il est mis en contact avec l'adsorbant, le soluté est retenu rapidement au cours du premier contact. Lorsque le volume du fluide commence à passer à travers la colonne, on commence à définir une zone de transfert de matière qui varie de 0% de la concentration initiale (ce qui correspond à l'adsorbant sans soluté) jusqu'à 100% de la concentration initiale (ce qui correspond à la saturation totale). Ainsi, lorsque le polluant ne peut plus être retenu complètement, il commence à apparaître dans le fluide sortant de la colonne. Au moment où la concentration en polluant dans la solution atteint une certaine valeur, généralement liée à la limite autorisée pour verser ce polluant, on obtient l'appel de

point de rupture qui correspond à un temps appelé temps de rupture,  $t_r$ , et détermine le volume d'effluent traité. A partir de ce moment-là la représentation montre l'évolution de la concentration pendant tout le temps de fonctionnement de la colonne, ce qui correspond à la courbe de percée. Lorsque, dans la zone de transfert de matière, la colonne d'adsorbant est totalement saturée, les concentrations d'effluent entrant et sortant de la colonne sont égales. Du point de vue pratique, l'heure à laquelle la saturation se produit,  $t_s$ , est activée lorsque la concentration de l'effluent est supérieure à une valeur comprise entre 90% et 95% de la concentration initiale. L'obtention de paramètres caractéristiques de la courbe de rupture est nécessaire pour la conception d'un processus optimal et également d'une grande utilité pour la mise en œuvre du processus à grand échelle (Sadaf et Nawaz-Bhatti, 2014).

## 5.2. Matériels et méthodes

### 5.2.1. Etude de la courbe de percée

Les expériences de l'adsorption dynamique en lit fixe sont effectuées dans une colonne simple en verre (longueur de 10 cm, diamètre interne de 1 cm) remplie avec des billes de BentP/AS 1/1 de granulométrie comprise entre 0,5 et 1 mm de diamètre (**figure 5.2**). L'alimentation en solution de BM est réalisée par une pompe péristaltique (Dinko, modèle D-21V) fonctionnant avec un débit allant de 2 à 4 mL/min<sup>-1</sup>. Des prises d'échantillons sont effectuées à la sortie de la colonne pour mesurer les absorbances à la longueur d'onde du bleu de méthylène (664 nm). Toutes les expériences sont réalisées à température ambiante égale à 23 °C et pour un pH naturel de solution.

Dans un premier temps, nous avons effectué une expérience pour déterminer le temps nécessaire pour une saturation totale en colorant. Une concentration de 200 mg/L de BM à était mise en contact avec un lit fixe d'une hauteur de 1,2 cm, correspond à 1 g de BentP/AS 1/1 et un débit d'alimentation de 2 mL/min. La **figure 5.3** représente la courbe de percée du BM sur la BentP/AS 1/1 pour une concentration de 200 mg/L.

### 5.2.2. Analyse des données de la colonne à lit fixe

La zone de transfert de masse de la courbe de percée est très utile pour avoir des informations concernant les caractéristiques de la rétention de l'adsorbat sur l'adsorbant. 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  $V_{ef}$  (mL) ou  $t$  (min). A partir de la courbe de percée, on peut obtenir les paramètres utiles pour décrire le processus d'adsorption :

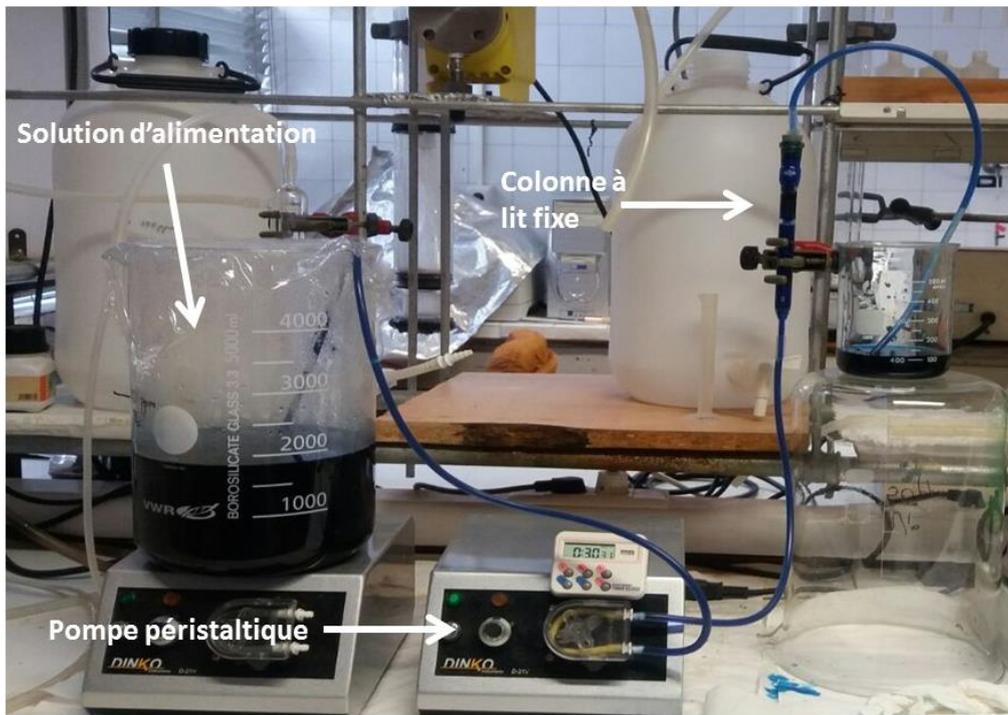


Figure 5.2. Montage utilisé dans l'adsorption dynamique en lit fixe.

- Le volume d'effluent traité,  $V_{ef}$  (mL), qui est calculé en utilisant l'équation suivante

$$V_{ef} = Q \cdot t_{total} \quad \text{Eq.5.1}$$

Où  $Q$  est la vitesse du flux entrant (mL/min) et  $t_{total}$  (min) est le temps total.

- La valeur de la quantité adsorbée totale,  $q_{total}$  (mg/g), pour une concentration d'alimentation et un débit donné elle est égale à l'aire de la zone sous la courbe de percée, entre les limites du temps initial et du temps total de la concentration du colorant adsorbé  $C_{ad}$  ( $C_{ad} = C_0 - C_t$ ) et peut être calculé à partir de l'équation suivante (Auta et Hameed, 2013 (a) et (b)):

$$q_{total} = \frac{Q \cdot A}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=total} C_{ad} \cdot dt \quad \text{Eq.5.2}$$

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

- La valeur de la quantité d'adsorbat totale passée par la colonne,  $W_{totale}$  (mg), est déterminée comme suit :

$$W_{total} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot t_{total}}{1000}$$

**Eq.5.3**

- Le pourcentage total d'adsorption est calculé selon l'équation suivante :

$$\% R = \frac{q_{total}}{W_{total}} \cdot 100 \quad \text{Eq.5.4}$$

En outre, à l'égale des processus qui se déroulent en discontinu, les études d'équilibre en colonne exigent la connaissance de:

- La quantité adsorbée  $q_{e, exp}$  (mg/g) peut être évaluée en utilisant l'équation suivante :

$$q_{e(exp)} = \frac{q_{total}}{m} \quad \text{Eq.5.5}$$

Où  $m$  (g) est la masse de l'adsorbant dans la colonne.

- La concentration du colorant à l'équilibre,  $C_e$  (mg/L) :

$$C_e = \frac{W_{total} - q_{total}}{V_{ef}} \cdot 1000 \quad \text{Eq.5.6}$$

### 5.2.3. 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 du polluant, le débit de la solution usée et la quantité d'adsorbant (la hauteur du lit).

#### 5.2.3.1. L'effet de la concentration initiale du colorant

L'étude de l'influence de la concentration initiale sur l'adsorption dynamique du bleu de méthylène sur la BentP/AS 1/1 dans la même colonne citée précédemment, est réalisée en faisant varier la concentration initiale entre 20 et 100 mg/L. Les paramètres suivants sont

maintenus constants : hauteur du lit  $Z = 2,7$  cm (correspond à une masse d'adsorbant de 2 g); une température ambiante de  $23^{\circ}\text{C}$  et un débit d'alimentation  $Q$  de 4 mL/min.

### **5.2.3.2. L'effet du débit d'alimentation**

Dans cette étude, nous avons étudié l'influence du débit d'alimentation en solution du BM pour deux valeurs : 2 et 4 mL/min. Les autres paramètres opératoires ont été maintenus constants :  $C_0 = 20$  mg/L,  $Z$  (hauteur du lit) de 2,7 cm et une température de  $23^{\circ}\text{C}$ .

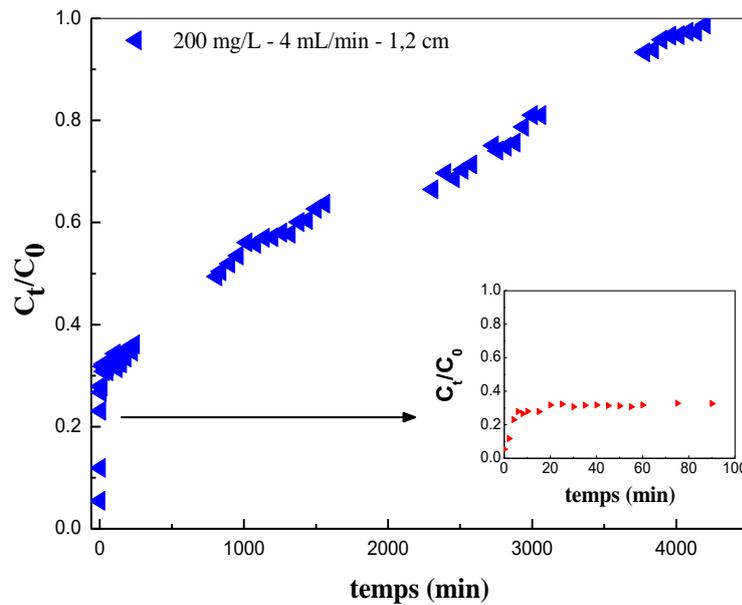
### **5.2.3.3. L'effet de la hauteur du lit**

Dans ce cas, l'adsorption du BM sur les billes de composite BentP/AS 1/1a été faite pour deux différentes hauteurs du lit, 1,2 et 2,7 cm équivalentes à 1 et 2 g d'adsorbant respectivement. Le débit et la concentration en colorant sont maintenus constants à 4 mL/min et 20 mg/L respectivement.

## **5.3. Résultats et discussion**

### **5.3.1. Présentation de la courbe de percée de l'adsorption du BM sur les billes sèches BentP/AS 1/1**

La première expérience a été réalisée pour déterminer le temps nécessaire pour une saturation totale de l'adsorbant ce qui veut dire expérimentalement que la concentration de la solution récupérée à la sortie est égale à sa concentration initiale. On a donc utilisé une seule concentration de BM de 200 mg/L que nous avons suivie en fonction du temps. La **figure 5.3** présente les résultats obtenus pour cette expérience  $C_t/C_0 = f(t)$ . Sur cette courbe on remarque que l'adsorption du BM est très lente et qu'il faut plus de 4000 mn (3 jours) pour que les billes composites se saturent. Le **tableau 5.1** présente les différentes données obtenues à partir de la courbe de percée.



**Figure 5.3.** Représentation de la courbe de percée de concentration 200 mg/L du BM sur BentP/AS 1/1.

**Tableau 5.1.** Paramètres opérationnels de la colonne à lit fixe pour une concentration du BM de 200 mg/L.

$t_{total}$ (min)	$V_{ef}$ (mL)	$q_{total}$ (mg)	$m_{total}$ (mg)	$q_e$ (mg/g)	$R$ %	$C_e$ (mg/L)
4200	8400	551,58	1680	551,58	32,83	134,34

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 d'adsorption. Dans cette étude, afin d'obtenir un modèle mathématique qui représente les processus d'adsorption en continu, les données expérimentales ont été ajustées à deux modèles d'adsorption dynamique à lit fixe, modèle de Thomas et modèle de Yoon et Nelson. Les résultats obtenus pour chacun des modèles sont donnés et discutés plus loin.

#### ▪ Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas (Thomas, 1944) est l'un des modèles le plus largement utilisé pour décrire la performance de la colonne et la prédiction des courbes de percée. Ce modèle est basé sur l'isotherme d'adsorption de Langmuir et la cinétique de réaction de deuxième

ordre. Sa limitation principale est qu'il considère que l'adsorption 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 :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\left(\frac{k_{Th}q_0m}{Q}\right) - k_{Th}C_0t\right)} \quad \text{Eq.5.7}$$

L'équation linéaire de ce modèle est donnée par :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th}q_0m}{Q} - k_{Th}C_0t \quad \text{Eq.5.8}$$

Où :  $K_{Th}$  représente la constante de Thomas exprimée en mL/min.mg ;  $q_0$  la concentration maximale en soluté à la surface du matériau adsorbant en mg/g,  $m$  est la masse de l'adsorbant en gramme et  $Q$  est le débit volumique d'alimentation de l'effluent exprimé mL/min.

Les résultats de la modélisation par régression linéaire et non linéaire sont représentés sur la **figure 5.4**. Les différents paramètres liés à l'adsorption dynamique du BM selon le modèle de Thomas pour les différentes conditions opératoires utilisées sont consignés dans le Tableau 5.2.

#### ▪ Modèle de Yoon et Nelson

Yoon et Nelson (Yoon et Nelson, 1984) ont développé un modèle relativement simple concernant l'adsorption des vapeurs ou des gaz sur un 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 :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{YN}(\tau - t))} \quad \text{Eq.5.9}$$

L'équation linéaire de ce modèle est donnée par :

$$\ln \frac{C_t}{C_0 - C_t} = k_{YN}t - k_{YN}\tau \quad \text{Eq.5.10}$$

Où :  $K_{YN}$  représente la constante de réaction et  $\tau$  (exprimé en mn) est le temps au bout duquel 50% du soluté entrant dans la colonne se retrouve en sortie de la colonne.

Les données de la colonne ont été représentées par le modèle de Thomas pour déterminer la constante de Thomas ( $k_{Th}$ ) et la concentration maximale sur la phase solide ( $q_e$ ). Les résultats obtenus montrent qu'il existe une différence entre les capacités d'adsorption maximales calculées par le modèle et expérimentales, mais le coefficient de corrélations ( $R^2$ ) étant supérieur à 0,9 pour le fit linéaire et non linéaire montre que le modèle de Thomas est quand même applicable. D'après ce modèle l'adsorption du BM sur la BentP/AS 1/1 n'est pas limitée par la réaction chimique mais elle est contrôlée par le transfert de masse à l'interface « solide-liquide ».

La **figure 5.4** représente également la modélisation par régression linéaire et non linéaire du modèle de Yoon-Nelson. Les paramètres  $\tau$  et  $K_{YN}$  trouvés par ce modèle sont donnés dans le **tableau 5.2**. Les résultats obtenus montrent que le modèle décrit bien le processus avec des coefficients de corrélations  $R^2$  supérieur à 0,9 pour les deux régressions (linéaire et non linéaire) ce qui confirme que le modèle de Yoon-Nelson est applicable à l'adsorption du BM sur la BentP/AS 1/1 et que le taux probable de diminution de l'adsorption pour chaque molécule d'adsorbat est proportionnel à la percée de l'adsorbant. Les mêmes résultats ont été trouvés par d'autres auteurs ([Saadi et al., 2013](#)).

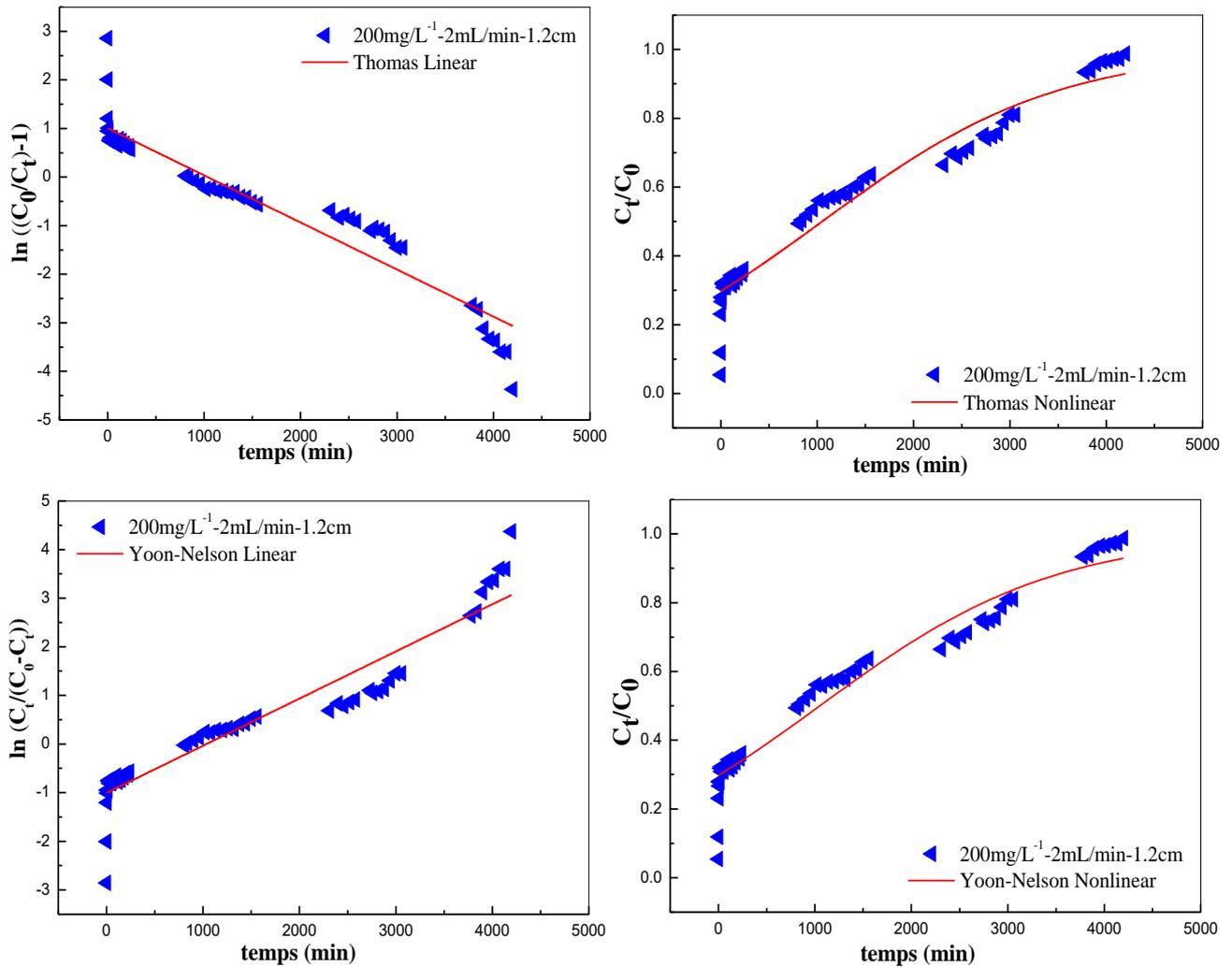


Figure 5.4. Représentation de la régression linéaire et non linéaire du modèle du Thomas et Yoon-Nelson pour l'adsorption de BM sur la BentP/AS 1/1.

Tableau 5.2. Valeurs des paramètres de modèle de Thomas et de Yoon-Nelson

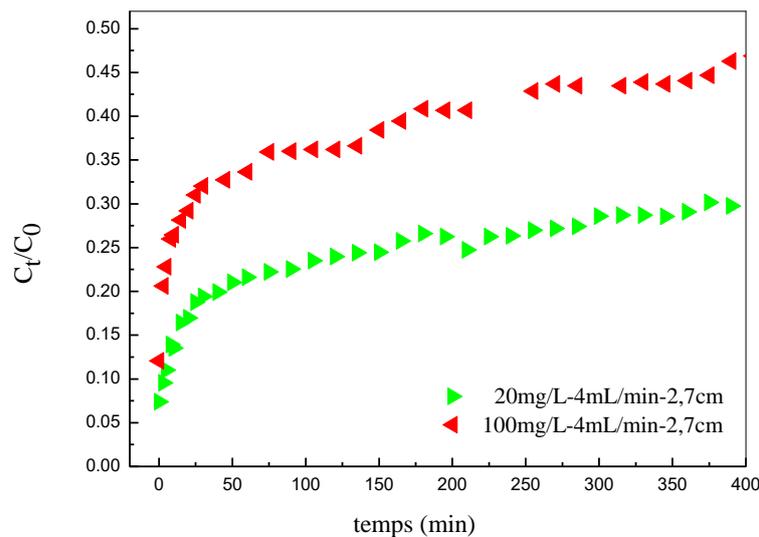
Thomas				Yoon et Nelson			
$K_{Th} \cdot 10^3$ (mL/mg min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	RMSE	$K_{YN} \cdot 10^4$ (min <sup>-1</sup> )	$\tau$ (min)	$R^2$	RMSE
<b>Régression linéaire</b>							
4,85	414,56	0,902	0,456	9,70	1036,40	0,902	0,456
<b>Régression non linéaire</b>							
4,08	421,00	0,949	0,055	8,17	1051,35	0,949	0,055

### 5.3.2. Influence des variables opératoires

D'après la **figure 5.3** qui représente la courbe de percée pour une concentration de 200 mg/L de BM, il est clair que le temps de saturations est très lent et il est de l'ordre de trois (03) jours. Pour l'étude de l'influence des autres paramètres comme la concentration initiale, le débit d'alimentation et la hauteur du lit, il suffit juste de tester la première partie de la courbe pour  $C_t/C_0$  au alentour de 0.3 ( $C_t/C_0 \approx 0.3$ ) pour voir les changements qui se font lors de la variation de chaque paramètre. La même procédure a été suivi par [Mohammed et al., 2016](#).

#### 5.3.2.1. Effet de la concentration initiale du BM

L'étude de l'influence de la concentration initiale sur l'adsorption dynamique du BM est présentée sur la **figure 5.5**.



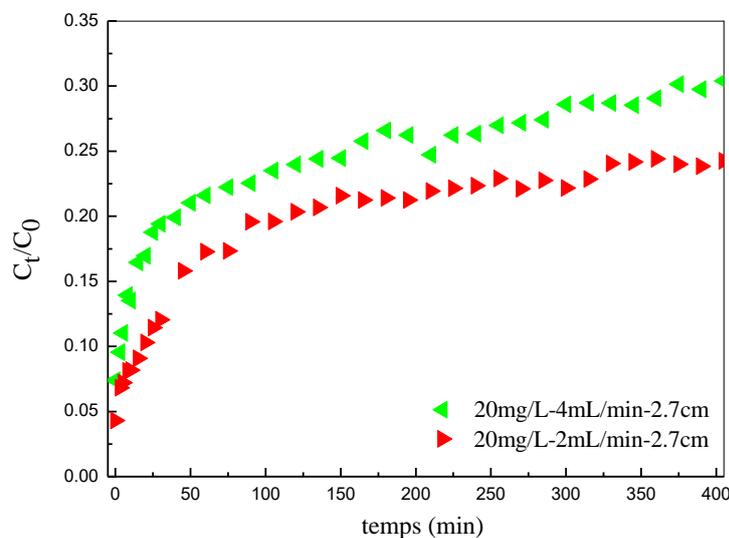
**Figure 5.5.** Influence de la concentration sur la courbe de percée de l'adsorption du BM sur BentP/AS 1/1.

Les courbes la **figure 5.5** indiquent clairement que le temps de rupture diminue lorsque la concentration augmente de 20 à 100 mg/L. Pour la concentration de 100 mg/L, nous observons que la pente de la courbe de rupture devient plus raide, ceci indique un temps de percée 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  $C_0 = 20$  mg/L, la diffusion des molécules dans le solide est

plus lente. Les résultats de l'analyse révèlent que la capacité d'adsorption augmente en fonction de la concentration. Des résultats similaires ont été trouvés par [Auta et Hameed, 2014](#) ; [Mohammed et al., 2016](#).

### 5.3.2.2. L'effet du débit d'alimentation en solution BM

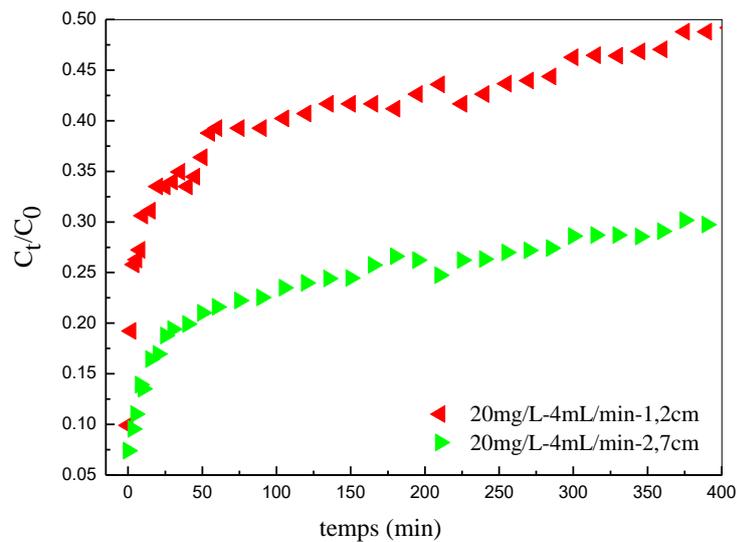
L'effet de la vitesse du débit sur le processus d'adsorption est représenté sur la **figure 5.6**. L'examen de cette figure indique que le temps de rupture est atteint plus tôt lorsque la vitesse du débit augmente. Pour un débit faible, les molécules de colorant ont un temps suffisant pour la diffusion intra-particulaire. En revanche pour un débit élevé de 4 mL/min, le colorant n'a pas assez de temps de contact avec le composite ce qui implique une élimination faible du colorant par rapport au débit de 2 mL/min. La vitesse du débit influe aussi fortement sur la capacité d'adsorption du colorant sur le lit. En effet, lorsque le débit augmente de 2 à 4 mL/min, la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_{eq}$  va diminuer. Les mêmes résultats ont été observés par [Auta et Hameed, 2014](#) et [Mohammed et al., 2016](#).



**Figure 5.6.** Influence du débit sur la courbe de percée de l'adsorption du BM sur BentP/AS 1/1.

### 5.2.3.3. L'effet de la hauteur du lit

L'étude de l'influence de la hauteur du lit sur l'adsorption dynamique de bleu de méthylène est présentée sur la **figure 5.7**.



**Figure 5.7.** Influence de la hauteur de lit sur la courbe de percée de l'adsorption du BM sur BentP/AS 1/1.

L'examen des courbes de la **figure 5.7** montrent que le temps de rupture augmente en fonction de la hauteur du lit. Ceci montre que lorsque la hauteur augmente, le BM a plus de temps de contact avec le composite, ce qui se traduit par une efficacité élevée de l'élimination du colorant dans la colonne et en même temps, la concentration du BM 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 du lit est grande plus le temps de contact est long entre l'adsorbant et l'adsorbé. Ce qui se traduit par une zone de transfert de masse large. La capacité d'adsorption élevée est à  $Z = 2,7$  cm, due à l'augmentation de la surface du composite qui fournit plus de sites d'adsorption dans la colonne (Auta et Hameed, 2014 ; Mohammed et al., 2016).

**Tableau 5.3.** Les paramètres opérationnels de la colonne à lit fixe pour différentes variables pour un temps de 400 min.

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$Q$ (mL min <sup>-1</sup> )	$Z$ (cm)	$t_{total}$ (min)	$q_{total}$ (mg)	$m_{total}$ (mg)	$q_e$ (mg/g)	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	$R$ %
100	4	2	405	98,18	162,00	49,09	39,39	60,61
20	4	2	405	24,25	32,40	12,12	5,03	74,84
20	2	2	405	12,89	16,20	6,44	4,09	79,55
20	4	1	405	18,79	32,40	18,79	8,40	58,01

#### 5.4. Conclusion

L'évolution des performances du processus d'adsorption en continu du BM sur la bentonite purifiée/Alginate de sodium 1/1 a été étudiée en fonction de certains paramètres notamment la concentration initiale, le débit d'alimentation en solution du BM et la hauteur du lit fixe (masse de l'adsorbant). Les résultats des courbes de percée du BM sur le composite ont montré que les quantités adsorbées augmentent en fonction de la concentration initiale et de la hauteur de lit, les quantités adsorbées diminuent en fonction du débit d'alimentation.

**Conclusion générale**  
**et perspectives**

### Conclusion générale et perspectives

La nécessité de la purification des eaux industrielles pour réduire leurs niveaux de pollution aux limites fixées par la législation, en créant le moins d'impact possible sur l'environnement et la promotion de la réutilisation des matériaux sans utilité apparente, rend la biosorption ou l'adsorption sur des matériaux écologiques comme une technologie de remplacement pour le traitement des eaux usées. Cependant, le choix d'un matériau adsorbant avec une forte capacité de rétention en polluants et à faible coût et la capacité de maximiser son utilisation sont les principaux défis qui laissent cette technologie pour une application industrielle. Pour répondre à ces questions, cette thèse a porté principalement sur (1) la préparation d'adsorbants à haute capacité d'adsorption par activation chimique et (2) une étude exhaustive de l'ensemble du processus d'adsorption pour une utilisation dans un système continu, y compris une éventuelle régénération de l'adsorbant.

L'objectif principal de cette thèse est la « Synthèse et caractérisation de billes composites biopolymère-argile : application à l'élimination de polluants du milieu aqueux ».

La matrice des matériaux sphériques préparés est constituée d'un polymère d'origine naturelle, l'alginate. L'alginate est un polysaccharide extrait d'algues brunes. L'utilisation de ressources naturelles renouvelables, de faible coût et disponibles en grandes quantités, permet de développer un produit ayant un impact réduit sur l'environnement. L'alginate est un copolymère binaire linéaire dont les monomères mannuronate et guluronate sont organisés en blocs. Les fonctions carboxylates portées par ces monomères confèrent à l'alginate la capacité de former un gel en présence de cations divalents tels que les ions calcium. La combinaison d'adsorbants dans une matrice d'alginate est possible et permet d'une part d'envisager des matériaux à large spectre pour l'élimination de polluants mais également de valoriser des matrices adsorbantes issues de sous-produits de l'industrie ou extraites du milieu naturel sans pour cela prévoir des modifications coûteuses.

Des adsorbants comme les argiles peuvent être envisagés et ils permettent d'élargir les possibilités d'adsorption avec en particulier une meilleure adsorption des polluants organiques comme les colorants cationiques.

Les argiles sont des matériaux peu chers et facilement accessibles. Elles présentent d'excellentes propriétés d'échange cationique et peuvent être utilisées pour adsorber des matières organiques ou inorganiques solubles dans les eaux. L'encapsulation des argiles dans des billes d'alginate augmente donc leur capacité d'adsorption vis-à-vis de certains polluants.

Pour une étude complète, nous avons identifié les variables importantes dans le processus d'adsorption ainsi que les conditions optimales. Ensuite, les adsorbants ont été caractérisés et analysés pour identifier les principales modifications physico-chimiques liés à leur structure et par conséquent à leur capacité d'adsorption.

L'observation par microscopie électronique à balayage des billes d'alginate montre une structure lisse en surface et un système poreux peu visible. Dans le cas de l'encapsulation d'argiles, la porosité des matériaux est régulière et apparaît similaire à celle d'une éponge. Enfin l'analyse infrarouge confirme l'absence de réaction entre les deux matériaux encapsulés à savoir l'argile et l'alginate.

Ensuite, nous avons étudié les cinétiques et les isothermes d'équilibre propre à chaque adsorbant. Il a été montré que tous les facteurs étudiés: le pH, la masse, la concentration initiale des colorants, le traitement de l'argile, sont des facteurs importants dans le processus d'adsorption des colorants bleu de méthylène et méthyle orange sur les adsorbants préparés. On peut conclure que l'activation à l'acide sulfurique et l'organophilisation favorise l'adsorption du méthyle orange et l'encapsulation la défavorise mais reste importante. L'adsorption est plus favorable en milieu légèrement acide. Pour le bleu de méthylène l'adsorption est très favorable sur les matériaux encapsulés à tous les pHs. On peut dire que l'alginate contribue énormément dans la rétention du bleu de méthylène par la présence des fonctions carboxylates.

Des modèles mathématiques comme le modèle du pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire ont été appliqués pour donner les constantes de cinétique et expliquer les mécanismes de rétentions des colorants sur les adsorbants. Des résultats obtenus, il a été montré que pour les processus méthyle orange/matériaux et bleu de méthylène/matériaux, la cinétique d'adsorption est du pseudo-second ordre avec l'implication de la diffusion intraparticulaire. La diffusion intraparticulaire dans les solides n'est pas complètement exclue, car les résultats sont obtenus avec un coefficient de corrélation de 0.998 dans certains cas.

Les isothermes d'adsorption du BM et du MO de la bentonite modifiée, des billes d'alginate et des billes composites bentonite modifiée/AS ont permis de déterminer les mécanismes d'adsorption. Pour le BM, l'adsorption a été établie comme suit : billes AS > billes bentonite modifiée/AS 1/1 > billes bentonite modifiée /AS 2/1 > billes bentonite modifiée /AS 3/1. La quantité de BM adsorbée diminue lorsque la quantité de bentonite augmente dans la matrice. Le BM interagit essentiellement avec les fonctions carboxylates portées par l'alginate. Pour le MO, la séquence précédente s'inverse. La capacité d'adsorption de la BentAO est supérieure à celle de l'alginate. Logiquement l'augmentation du rapport de la bentonite dans les billes composites améliore la capacité d'adsorption du MO, mais celle-ci reste faible par rapport à la BentAO. Lorsque la BentAO est encapsulée, le MO a des difficultés à accéder à la bentonite.

Il a été montré que le modèle de Langmuir est parfaitement adapté pour décrire l'adsorption du BM et du MO sur les adsorbants indiquant une adsorption en monocouche. L'effet de la température a été également étudié et il a été montré que la majorité des processus sont exothermiques et de nature physique.

### Perspectives

Après analyse des résultats, de nombreuses questions demeurent sur des lignes de travail liées à cette thèse. Néanmoins, ce travail confirme l'intérêt et la faisabilité de matériaux composites basés sur une encapsulation dans des alginate. L'adsorption de composés de natures différentes permet d'envisager le traitement d'eaux chargées de polluants différents. Des études plus approfondies sur le traitement d'une eau naturelle contenant un certain nombre de micropolluants ou polluants (pesticides, colorants, chlorophénols, etc) peuvent être envisagées en système continu de manière à optimiser les résultats et arriver au procédé industriel. Il est clair qu'il reste encore beaucoup de facteurs qui influent sur le processus d'adsorption comme la taille des billes par exemple et devraient être pris en compte en préparant des adsorbants de tailles contrôlées. La conception d'un système de traitement par adsorption à l'échelle réelle avec des effluents industriels réels reste à envisagée. Ceci aurait pour valeur la sélectivité des adsorbants quand c'est un mélange de colorants en présence d'autres éléments comme les métaux. Pour compléter ce travail une étude économique pour justifier l'utilisation de la technologie d'adsorption comme une alternative aux méthodes classiques utilisés.

**Références**

**bibliographiques**

## Références bibliographiques

### A

**ABU AL-RUB, F.A., EL-NAAS, M.H., BENYAHIA, F., ASHOUR, I.,** 2004. Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells. *Process Biochem.* 39, 1767–1773.

**AGUZZI, C., SANDRI, G., BONFERONI, C., CERESO, P., ROSSI, S., FERRARI, F., CAMELLA, C., VISERAS, C.,** 2014. Solid-state characterisation of silver sulfadiazine loaded on montmorillonite/chitosan nanocomposite for wound healing. *Colloid. Surface. B* 113, 152– 157.

**AJJI, Z., ALI, A.M.,** 2007. Adsorption of methyl violet and brilliant blue onto poly (vinyl alcohol) membranes grafted with N-vinyl imidazole/acrylic acid. *Nucl. Instrum. Meth. B* 265, 362–365.

**AKHNAZAROVA, S., KATAROV, V.,** 1982. Experiment optimisation in chemistry and chemical engineering. MIR publishers. Moscow.

**AKSU, Z., EGRETLI, G., KUTSAL, T.,** 1998. A comparative study of copper (II) biosorption on Ca-alginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a packed-bed column. *Process. Biochem.* 33, 393–400.

**ARAB, L., BOUTAHALA, M., DJELLOULI, B.,** 2014. Etude de l'élimination du Cr(VI) par l'oxyde mixte obtenu par calcination de l'hydroxyde double lamellaire MgAl. *C. R. Chimie* 17, 860–868.

**ARIMINI, M., NAMANGO, S., GÖTZ, G., ZHANG, Y., KIRIAMITI, K., GEIBENA, S.-U.,** 2016. The abrasion effects of natural organic particles on membrane permeability and the size distribution of recalcitrant in a colored effluent. *J. Membrane Sci.* 509, 1–9.

**ASHOUR, I., ABU AL-RUB, F.A., SHEIKHA, D., VOLESKY, B.,** 2008. Biosorption of naphthalene from refinery simulated wastewater on blank alginate beads and immobilized dead algal cells. *Separ. Sci. Technol.* 43, 2208–2224.

**ATAEI-GERMI, T., NEMATOLLAHZADEH, A.,** 2016. Bimodal porous silica microsphere for the adsorption of methylene blue in fixed-bed columns. *J. Colloid. Interface. Sci.* 15, 470–472.

**AUTA, M., HAMEED, B.H.,** 2011. Optimized waste tea activated carbon for adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 29 dyes using response surface methodology. *Chem. Eng. J.* 175, 233– 243.

**AUTA, M., HAMEED, B.H.,** 2013 (a). Acid modified local clay beads as effective low-cost adsorbent for dynamic adsorption of methylene blue. *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 1153–1161.

**AUTA, M., HAMEED, B.H.,** 2013 (b). Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes. *Colloid. Surface. B* 105, 199–206.

**AUTA, M., HAMEED, B.H.,** 2014. Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chem. Eng. J.* 237, 352–361.

## B

**BAILEY, S.W.,** 1980. Summary of recommendation of AIPEA. Nomenclature Committee. *Clay. Clay Miner.* 28, 73–78.

**BARCLAY, S., BUCKLEY, C.,** 2000. Waste minimization guide for the textile industry: A step towards cleaner production. The pollution research group. Université de Natal Durban. Afrique du Sud. The South African Water Research Commission 1, 2–91.

**BELHOUCAT, N., ZAGHOUANE-BOUDIAF, H., VISERAS, C.,** 2017. Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads. *Appl. Clay Sci.* 135, 9–15.

**BEN MANSOUR, M., MAJDOUB, H., BATAILLE, I., ROUDESLI, M.S., HASSINE, M., AJZENBERG, N., CHAUBET, F., MAAROUFI, R.M.,** 2009. Polysaccharides from the skin of the ray *Raja radula*. Partial characterization and anticoagulant activity. *Thromb. Res.* 123, 671–678.

**BENHOURIA, A., ISLAM, M.A., ZAGHOUANE-BOUDIAF, H., BOUTAHALA, M., HAMEED, B.H.,** 2015. Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. *Chem. Eng. J.* 270, 621–630.

**BERGAYA, F., LAGALY, G.,** 2001. Surface modification of clay minerals. *Appl. Clay Sci.* 19, 1–3.

**BHATACHARYA, K.G., GUPTA, S.S.,** 2006. Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu (II) from aqueous solution. *Separ. Purif. Technol.* 50, 388–397.

**BÓDALO, A., GÓMEZ, J., GÓMEZ, E., HIDALGO, A., ALEMÁN, A.,** 2005. Viability study of different reverse osmosis membranes for application in the tertiary treatment of wastes from the tanning industry. *Desalination* 180, 277–284.

**BOUGDAH, N.,** 2007. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magistère, Université de 20 Août 55 Skikda. Algérie, 16–22.

**BOURAS, O.,** 2003. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat. Université de Limoges, France.

**BRINDLEY, G.W., YAMANAKA, S.,** 1979. A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers. *Amer. Mineral.* 64, 830–835.

**BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E.,** 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.

## C

**CHEBLI, D., BOUGUETTOUCHA, A., REFFAS, A., TIAR, C., BOUTAHALA, M., GULYAS, H., AMRANE, A.,** 2016. Removal of the anionic dye Biebrich scarlet from water by adsorption to calcined and non-calcined Mg-Al layered double hydroxides. *Desalination Water Treat.* 57, 22061–22073.

**CHEN, R.H., CHANG, J.R., SHYUR, J.S.,** 1997. Effects of ultrasonic conditions and storage in acidic solutions on changes in molecular weight and polydispersity of treated chitosan. *Carbohydr. Res.* 299, 287–294.

**CHIU, C.-W., HUANG, T.-K., WANG, Y.-C., ALAMANI, B.G., LIN, J.-J.,** 2014. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. *Prog. in Polym. Sci.* 39, 443–485.

**CHRISTIDIS, G.E., SCOTT, P.W., DUNHAM, A.C.,** 1997. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. *Appl. Clay Sci.* 12, 329–347.

**CRINI, G., BADOT, P.M., GUIBAI, E.,** 2009. Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application. Presses universitaires de Franche-Comté, 308.

### D

**DAGLIOGLU, O., ARICI, M., KONYALI, M., GUMUS, T.,** 2002. Effects of tarhana fermentation and drying methods on the fate of *Escherichia coli* O157:H7 and *Staphylococcus aureus*. *Eur. Food Res. Technol.*, 215, 515-519.

**DILIANA, D.S.,** 2004. Arsenic oxidation of *Cenibacterium arsenoxidans*: Potential application in bioremediation of arsenic contaminated water. Thèse de Doctorat. Université de Strasbourg. France.

**DJEBRI, N., BOUTAHALA, M., CHELALI, N., BOUKHALFA, N., ZEROUAL, L.,** 2016. Enhanced removal of cationic dye by calcium alginate/organobentonite beads: Modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies. *Int. J. Biol. Macromolec.* 92, 1277–1287.

**DUBININ, M.M., RADUSHKEVICH, L.W.,** 1947. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proc. Acad. Sci., Phys. Chem. Sect.* 55, 331–333.

### E

**ELMOUBARKI, R., MAHJOUBI, F.Z., TOUNSADI, H., MOUSTADRAF, J., ABDENNOURI, M., ZOUHRI, A., EL ALBANI, A., BARKA, N.,** 2015. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resour. Ind.* 9, 16–29.

**ELY, A.,** 2010. Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux. Thèse de Doctorat. Université de Limoges, France.

**EREN, E., AFSIN, B., ONAL, Y.,** 2008. Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite. *J. Hazard. Mater.* 161, 677–685.

**F**

- FAMIGLIETTI, J.S.**, 2014. The global groundwater crisis. *Nat. Clim. Change* 4, 945–948.
- FANE, A.G., WANG, R., HU, M.X.**, 2015. Synthetic membranes for water purification: Status and future. *Angew. Chem. Int. Edit.* 54, 3368–3386.
- FERNANDEZ, E.I.**, 2002. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de Doctorat. Université de Neuchâtel. Suisse.
- FERNANDEZ-PÉREZ, M., VILLAFRANCA-SANCHEZ, M., GONZALEZ-PRADAS, E., MARTINEZ-LOPEZ, F., FLORES-CÈSPEDES, F.**, 2001. Controlled release of carbofuran from an alginate-bentonite formulation: Water release kinetics and soil mobility. *J. Agr. Food Chem.* 48, 938–943.
- FRANCISCO, R., VALENZUELA, D., PERSIO, D.S.S.**, 2001. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clay. *Quim. Nova* 24, 345–353.
- FREUNDLICH, H.**, 1906. Over the adsorption in solutions. *J. Phys. Chem.* 56, 385–471.
- FREUNDLICH, H.**, 1926. *Colloid and Capillary Chemistry*. Methuen, London.
- FRITZ, W., SCHLUENDER, E.**, 1974. Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon. *Chem. Eng. Sci.* 29, 1279–1282.
- FU, J., CHEN, Z., WANG, M., LIU, S., ZHANG, J., ZHANG, J., HAN, R., XU, Q.**, 2015. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. *Chem. Eng. J.* 259, 53–61.
- FUNDUEANU, G., NASTRUZZI, C., CARPOV, A., DESBRIERES, J., RINAUDO, M.**, 1990. Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods. *Biomaterials* 20, 1427–1435.

**G**

- GOMRI, F., BOUTAHALA, M., ZAGHOUEANE-BOUDIAF, H., KORILI, S.A., GIL, A.**, 2016. Removal of Acid Blue 80 from aqueous solutions by adsorption on chemical modified bentonites. *Desalination Water Treat.* 57, 26240–26249.

**GORIN, P.A.J., SPENCER, J.F.T.,** 1966. Exocellular alginic acid from *Azotobacter Vinelandii*. *Can. J. Chem.* 44, 993–998.

**GOVAN, JR., FYFE, JA., JARMAN, TR.,** 1981. Isolation of alginate-producing mutants of *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas mendocina*. *J. Gen. Microbiol.* 125, 217–220.

## H

**HAMADA, K., NISHIZAWA, M., YOSHIDA, D., MITSUISHI, M.,** 1998. Degradation of an azo dye by sodium hypochlorite in aqueous surfactant solutions. *Dyes Pigments* 36, 313–322.

**HAMDAOUI, O.,** 2006. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *J. Hazard. Mater.* 135, 264–273.

**HAMEED, B.H., AHMAD, A.L., LATIFF, K.N.A.,** 2007. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes Pigments* 75, 143–149.

**HAO, O.J., KIM, H., CHIANG, P.C.,** 2000. Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 30, 449–505.

**HASSANI, A., SOLTANI, R.D.C., KARACA, S., KHATAEE, A.,** 2015. Preparation of montmorillonite–alginate nanobiocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous phase: Isotherm, kinetic and experimental design approaches. *J. Ind. Eng. Chem.* 21, 1197–1207.

**HAUG, A., MYKLESTAD, S., LARSEN, B., SMIDSROD, O.,** 1967. Correlation between chemical structure and physical properties of alginates. *Acta Chem. Scand.* 21, 768–778.

**HO, BC., ANDREASEN, NC., NOPOULOS, P., ARNDT, S., MAGNOTTA, V., FLAUM, M.,** 2003. Progressive structural brain abnormalities and their relationship to clinical outcome: a longitudinal magnetic resonance imaging study early in schizophrenia. *Arch. Gen. Psychiatry.* 60, 585–94.

## I

**ISAH, U., ABDULRAHEEM, G., BALA, S., MUHAMMAD, S., ABDULLAHI, M.,** 2015. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue 19 dye

adsorption on coconut shell based activated carbon, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 102, 265–273.

**IZQUIERDO, M.**, 2010. Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso. Thèse de Doctorat, Université de Valence, Espagne.

### J

**JEON, C., PARK, J.Y., YOO, Y.J.**, 2002. Novel immobilization of alginic acid for heavy metal removal. *Biochem. Eng. J.* 11, 159–166.

**JUNG, K.-W., CHOI, B.H., HWANG, M.-J., JEONG, T.-U., AHN, K.-H.**, 2016. Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. *Bioresour. Technol.* 219, 185–195.

### K

**KÜHNEL, R.A.**, 1990. The modern days of clays. *Appl. Clay Sci.* 5, 135–143.

**KURBUS, T., SLOKAR, Y.M., LE MARECHAL, A.M.**, 2002. The study of the effects of the variables on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV decoloration of vinyl sulphone dye. *Dyes Pigments* 54, 67–78.

### L

**LAGALY, G.**, 1984. Clay–organic interactions. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 311, 315–332.

**LAGERGREN, S.**, 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetensk. akad. Handl.* 24, 1–39.

**LAHODNY, S., KHALAF, H.**, 1994. Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions of the properties of Al-pillared clays. *Appl. Clay Sci.* 8, 405–415.

**LANGMUIR, I.**, 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221–2295.

**LAWRENCE, M.A.N., KUKKADAPU, R.K., BOYD, S.A.,** 1998. Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium- and tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 13, 13–20.

**LEZEHARI, M., BASLY, J.-P., BAUDU, M., BOURAS, O.,** 2010. Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranin) from aqueous solutions. *Colloid. Surface. A* 366, 88–94.

**LIU, L., WAN, Y., XIE, Y., ZHAI, R., ZHANG, B., LIU, J.,** 2012. The removal of dye from aqueous solution using alginate-halloysite nanotube beads. *Chem. Eng. J.* 187, 210–216.

## M

**MARTIN-RAMOS, J.D.,** 2004. Legal Deposit G.R.1001/04, <http://www.xpowder.com>

**MARZOUK TRIFI, I.,** 2013. Etude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Thèse de Doctorat. Université Paris-Est, France.

**MAURYA, N.S., MITTAL, A.K.,** 2007. Applicability of equilibrium isotherm models for the biosorptive uptakes in comparison to activated carbon-based adsorption. *J. Environ. Eng.* 132, 1589–1599.

**MOHAMMED, N., GRISHKEWICH, N., WAEIJEN, H.A., BERRY, R.M., TAMA, K.C.,** 2016. Continuous flow adsorption of methylene blue by cellulose nanocrystal-alginate hydrogel beads in fixed bed columns. *Carbohydr. Polym.* 136, 1194–1202.

**MONDAL, S., SINHA, K., AIKAT, K., HALDER, G.,** 2015. Adsorption thermodynamics and kinetics of ranitidine hydrochloride onto superheated steam activated carbon derived from mung bean husk, *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 187–195.

## N

**NEYENS, E., BAEYENS, J., WEEMAES, M., DE HEYDER, B.,** 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.* 98, 91–106.

**O**

**O'BRIEN, J., MYERS, A.**, 1984. Physical adsorption of gases on heterogeneous surfaces. Series expansion of isotherms using central moments of the adsorption energy distribution. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 80, 1467–1477.

**ORTIGA, J.V., ENARUZZO, J.L., VOLZONE, C., RUEDA, M.L.**, 2002. Modified bentonitic clay minerals as adsorbent of CO, CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> gases, *Micropor. Mesopor. Mat.* 56, 73–80.

**OZER, A.**, 2007. Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran. *J. Hazard. Mater.* 141, 753–761.

**P**

**PANDEY, A.K., PANDEY, S.D., MISRA, V.** 2002. Removal of toxic metals from leachates from hazardous solid wastes and reduction of toxicity to Microtox by the use of calcium alginate beads containing humic acid. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 52, 92-96.

**PARK, H.G., KIM, T.W., CHAE, M.Y., YOO, I.K.**, 2007. Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics. *Process Biochem.* 42, 1371–1377.

**PASPARAKIS, G., BOUROPOULOS, N.**, 2006. Swelling studies and in vitro release of verapamil from calcium alginate and calcium alginate–chitosan beads. *Int. J. Pharm.* 323, 34–42.

**PEREZ-MARIN, A.B., ZAPATA, V.M., ORTUNO, J.F., AGUILAR, M., SAEZ, J., LLORENS, M.**, 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *J. Hazard. Mater.* 139, 122–131.

**POURJAVADI, A., GHASEMZADEH, H., SOLEYMAN, R.**, 2007. Synthesis, characterization, and swelling behaviour of alginate-g- poly(sodium acrylate)/kaolin superabsorbent hydrogel composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 105, 2631–2639.

**PURKAIT, M.K., GUSAIN, D.S., DAS-GUPTA, S., DE, S.**, 2004. Adsorption behavior of chrysoidine dye on activated charcoal and its regeneration characteristics using different surfactants, *Sep. Sien. Technol.* 39, 2419–2440.

## R

**RAUTUREAU, M., CAILLÈRE, S., HENIN, S.,** 2004. Utilisation de l'argile au cours des âges. En Les Argiles édition II, Séptima.

**REDLICH, O., PETERSON, D.,** 1959. A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.* 63, 1024–1026.

**ROCHER, V.,** 2008. Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie, France.

**ROCHER, V., SIAUGUE, J.M., CABUIL, V., BEE, A.,** 2008. Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Res.* 42, 1290–1298.

## S

**SAADI, Z., SAADI, R., FAZAELI, R.,** 2013. Fixed-bed adsorption dynamics of Pb (II) adsorption from aqueous solution using nanostructured  $\gamma$ -alumina, *J. Nanostructure Chem.* 3, 1–8.

**SABRA, W., ZENG, A.-P., DECKWER, W.-D.,** 2001. Bacterial alginate: physiology, product quality and process aspects. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56, 315–325.

**SADAF, S., NAWAZ-BHATTI, H.,** 2014. Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 45, 541–553.

**SAFA, Y., BHATTI, H.,** 2011. Adsorptive removal of direct textile dyes by low cost agricultural waste: Application of factorial design analysis. *Chem. Eng. J.* 167, 35–41.

**SALCEDO, I., SANDRI, G., AGUZZI, C., BONFERONI, C., CEREZO, P., SÁNCHEZ-ESPEJO, R., VISERAS, C.,** 2014. Intestinal permeability of oxytetracycline from chitosan-montmorillonite nanocomposites. *Colloid. Surface. B* 117, 441–448.

**SEYEWETZ, A., SISLEY, P.,** 1896. Chimie des matières colorants artificielles. Masson et Cie VIII-821, Paris.

**SINGH, B., SHARMA, D.K., KUMAR, R., GUPTA, A.,** 2009. Controlled release of the fungicide thiram from starch–alginate–clay based formulation. *Appl. Clay Sci.* 45, 76–82.

**SIPS, R.**, 1948. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *J. Chem. Phys.* 16, 490–495.

**SRINIVASAN, A., VIRARAGHAVAN, T.**, 2010. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. *J. Environ. Manage.* 91, 1915–1929.

**SUBBAIAH, M., KIM, D.-S.**, 2016. Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. *Ecotox. Environ. Safe.* 128, 109–117.

**SINHA RAY, S., OKAMOTO, M.**, 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 28, 1539–1641.

## T

**TAYLOR, J.S., JACOBS, E.P.**, 1996. *Water treatment membrane processes*. New York. McGraw-Hill 9, 01–09.

**TEMKIN, M., PYHEV, V.**, 1940. Kinetics of ammonio synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physicochim. URSS* 12, 327–356.

**TENORIO RIVAS, G.**, 2006. *Caracterización de la biosorción de cormo con hueso de aceituna*. Thèse de Doctorat. Université de Granada, Espagne.

**THAKUR, S., PANDEY, S., AROTIBA, O.A.**, 2016. Development of a sodium alginate-based organic/inorganic superabsorbent composite hydrogel for adsorption of methylene blue. *Carbohydr. Polym.* 153, 34–46.

**THOMAS, H.C.**, 1944. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1664–1666.

**TIAR, C., BOUTAHALA, M., BENHOURIA, A., ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.**, 2015. Synthesis and physicochemical characterization of ZnMgNiAl-CO<sub>3</sub>-layered double hydroxide and evaluation of its sodium dodecylbenzenesulfonate removal efficiency. *Desalination Water Treat.* 57, 13132–13143.

**TOTH, J.**, 1962. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*. Akademiai Kiado, Budapest, Hungary. 32, 39–45.

**TYAGI, B., CHUDASAMA, C.D., JASRA, R.V.,** 2006. Determination of structural modification in Acid-activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectroc. Acta A* 64, 273–278.

## U

**UNUABONAH, E.I., TAUBERT, A.,** 2014. Clay–polymer nanocomposites (CPNs): Adsorbents of the future for water treatment. *Appl. Clay Sci.* 99, 83–92.

**UTRACKI, L.A.,** 2004. Clay-containing polymeric nanocomposites, Rapra technology limited, Shropshire, United Kingdom.

## V

**VENCESLAU, M.C., TOM, S., SIMON, J.J.,** 1994. Characterization of a textile wastewater- a review. *Environ. Technol.* 15, 917–929.

**VENKATARAMAN, K.,** 1901. *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press II, 834.

**VISERAS IBORRA, M.T.,** 2008. Desarrollo galénico de preparados obtenidos por interacción del ácido 5-amino salicílico con halloysita. Thèse de Doctorat. Université de Grenade, Espagne.

## W

**WEBER, W., MORRIS, J.,** 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div., Proc. Am. Soc. Civ. Eng.* 89, 31–60.

**WENG, C.-H., PAN, Y.-F.,** 2007. Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. *J.Hazard. Mater.* 144, 355–362.

**WIKSTROM, J., ELOMAA, M., SYVAJARVI, H., KUOKKANEN, J., YLIPERTTULA, M., HONKAKOSKI, P., URTTI, A.,** 2008. Alginate-based microencapsulation of retinal pigment epithelial cell line for cell therapy. *Biomaterials* 29, 869–876.

**WILCZAK, A., KEINATH, T.,** 1993. Kinetics of sorption and desorption of copper (II) and lead (II) on activated carbon. *Water Environ. Res.* 65, 238–244.

**Y**

**YEDDOU, N., BENMAILI, A.,** 2005. Kinetic models for the sorption dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture. *Desalination* 185, 499–508.

**YOON, Y.H., NELSON, J.H.,** 1984. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45, 509–516.

**YUNFEI, X., DING, Z., HONGPING, H., FROST, R. L.,** 2004. Structure of organoclays— an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *J. Colloid Interf. Sci.* 277, 116–120.

**Z**

**ZAGHOUANE-BOUDIAF, H., BOUTAHALA, M.,** 2011 (a). Adsorption of 2,4,5-trichlorophenol by organo-montmorillonites from aqueous solutions: Kinetics and equilibrium studies. *Chem. Eng. J.* 170,120–126.

**ZAGHOUANE-BOUDIAF, H., BOUTAHALA, M.,** 2011 (b). Preparation and characterization of organo-montmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution. *Adv. Powder Technol.* 22, 735–740.

**ZAGHOUANE-BOUDIAF, H., BOUTAHALA, M.,** 2011 (c). Kinetic analysis of 2,4,5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution. *Int. J. Miner. Process.* 100, 72–78.

**ZAGHOUANE-BOUDIAF, H., BOUTAHALA, M., SAHNOUN, S., TIAR, C., GOMRI, F.,** 2014. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2,4,5-trichlorophenol. *Appl. Clay Sci.* 90, 81–87.

**ZAGHOUANE-BOUDIAF, H., BOUTAHALA, M., TIAR, C., ARAB, L., GARIN, F.,** 2011. Treatment of 2,4,5-trichlorophenol by MgAl–SDBS organo-layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies. *Chem. Eng. J.* 173, 36–41.

**ZAWLOTZKI, G.E.,** 2004. Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France.

**ZHAO, Y., CARVAJAL, M.T., WON, Y.-Y., HARRIS, M.T.,** 2007. Preparation of calcium alginate microgel beads in an electrodispersion reactor using an internal source of calcium carbonate nanoparticles. *Langmuir* 23, 12489–12496.

**Résumé :** Le but de ce travail est d'étudier l'élimination de deux colorants (cationique et anionique) par adsorption en deux modes, continu et discontinu, sur des composites à base de bentonite et d'alginate de sodium préparés à différents rapports. Ces matériaux ont été soumis à certaines caractérisations : BET, MEB, ATG, IRTF et R.X. L'effet de plusieurs paramètres qui influent sur les processus comme le pH, l'effet de la masse de l'adsorbant, l'effet de la température a été étudié. Egalement l'étude des isothermes et de la cinétique d'adsorption ont également été étudiés et traités avec des modèles mathématiques. Les résultats ont montré que les cinétiques des processus du pseudo-second ordre et les isothermes sont bien décrites par le modèle de Langmuir justifiant une adsorption en monocouche. L'effet de la concentration d'alimentation, du débit et de la hauteur du lit ont aussi été étudiés pour le processus en continu de l'adsorption du bleu de méthylène sur le composite BentP/AS 1/1. D'après les résultats obtenus, on peut dire que les matériaux préparés et les composites en particulier sont de très bons adsorbants pour l'élimination d'une grande variété de colorants. C'est aussi des adsorbants qui peuvent être utilisés sans aucun danger pour l'environnement

**Mots clés :** Adsorption, composite, alginate, bentonite, adsorption discontinue, lit fixe, bleu de méthylène, méthyle orange.

---

**Abstract:** The aim of this work is to study the removal of two dyes (cationic and anionic) by adsorption in two modes, continuous and discontinuous, on composites based on bentonite and sodium alginate prepared in different ratios. These materials have been analysed by certain characterizations: BET, SEM, TGA, FTIR and X-Ray. The effect of several parameters that influence processes such as pH, the effect of the mass of the adsorbent, the effect of temperature has been studied. Also the study of isotherms and kinetics of adsorption were also studied and treated with mathematical models. The results show that the kinetics was of pseudo-second order processes and isotherms are well described by the Langmuir model justifying monolayer adsorption. The effect of the feed concentration, flow rate, and bed height were also investigated for the continuous process of adsorption of methylene blue onto the BentP/AS 1/1 composite. From the results obtained it can be said that the prepared materials and the composites in particular are very good adsorbents for the removal of a wide variety of dyes. It is also adsorbents which can be used without any danger to the environment.

**Key words:** Adsorption, composite, alginate, bentonite, batch adsorption, fixed bed, methylene blue, methyle orange.

---

**الخلاصة:** إن الهدف من هذا العمل هو دراسة إزالة اثنين من الأصباغ (موجبة وأنيونية) عن طريق الامتزاز في وضعين، مستمر ومتقطع، على مركبات أساسها البنتونيت والجيلات الصوديوم أعدت في نسب مختلفة. وقد تعرضت هذه المواد لبعض التحاليل: BET، SEM، TGA، FTIR و X. Ray. تأثير العديد من العوامل التي تؤثر على عملية الادمصاص مثل درجة الحموضة، وتأثير الكتلة، وتأثير درجة الحرارة قد تمت دراستها. كما تمت دراسة الأيسوترم وحركية الادمصاص أيضا وحلت باستعمال نماذج رياضية. وأظهرت النتائج أن الحركية كانت من الدرجة الثانية الزائفة والأيسوترم توصف بشكل جيد من قبل نموذج لونغمير مما يبرر ان الادمصاص أحادي الطبقة. تأثير تركيز التغذية، معدل التدفق وارتفاع السرير تم التحقق منها أيضا لعملية مستمرة من امتصاص أزرق الميثيلين على BentP/AS 1/1 مركب. من النتائج المتحصل عليها يمكن القول إن المواد المعدة والمركبة على وجه الخصوص جيدة جدا في عملية الادمصاص لإزالة مجموعة واسعة من الأصباغ. بل هي أيضا مواد ماصة يمكن استخدامها من دون أي خطر على البيئة.

**الكلمات الرئيسية:** الامتزاز، مركب، الجيلات، البنتونيت، الادمصاص، سرير ثابت، أزرق الميثيلين والميثيل البرتقالي.